JUSTUS LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, R. WILLSTÄTTER,
H. WIELAND UND A. WINDAUS

BAND **461.**

MIT 25 FIGUREN IM TEXT.

1 9 2 8

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1928.

PURDUE
UNIVERSITY
LIBRARY

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

Inhalt des 461. Bandes.

	Seite
Ossian Aschan, Über die genetischen Beziehungen in der Sylvestrengruppe	1
Hermann Leuchs, Über neue Umsetzungen von Indoleninen und Indolinolen. Unter Mitarbeit von David Philpott, Paul Sander, Arnold Heller und Herbert Köhler	27
Rudolf Lemberg, Die Chromoproteide der Rotalgen. I	46
Fritz Zetzsche und Karl Huggler, Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen. I. 1. Lycopodium clavatum L.	89
P. Askenasy und E. Elöd, Zur Kenntnis von Oxydationsreaktionen II. Beiträge zur Kenntnis der Oxydation von Toluol mittels Salpetersäure und Stickstoffoxyden bei Gegenwart von Sauerstoff. Von Carl Trogus. Mit 3 Figuren im Text	109
Karl Freudenberg, Nachtrag zu der Mitteilung über Methylcellulose. (Zugleich 6. Mitteilung über Lignin und Cellulose)	130
P. Pfeiffer und R. Wizinger, Zur Theorie der Halogensubstitution	132
Richard Anschütz, Zur Geschichte der Isomerie der Fumarsäure und der Maleinsäure. Dritte Abhandlung	155
E. Berl und A. Schmidt, Über das Verhalten der Cellulose bei der Druckerhitzung mit Wasser. Mit 18 Figuren im Text	192
H. Fischer, H. Grosselfinger und G. Stangler, Synthese von Porphin-monocarbonsäuren und einigen ihrer Komplexsalze. Mit 1 Figur im Text	221
H. Fischer, E. Sturm und H. Friedrich, Synthesen β-β-substituierter Pyrrole und Porphyrin-Synthesen aus einfachen Pyrrolen. Mit 3 Figuren im Text	244
H. Fischer und Hans Wasenegger, Versuche zur Synthese von Porphyrinen mit Nitrilfunktion	277
H. Wieland, P. Garbsch und J. J. Chavan, Über einige cyclische α-Nitroketone	295

80903

Digitized by Google

Alphabetisches Autorenregister.

Anschütz, R. 155.
Aschan, O. 1.
Askenasy, P., und E. Elöd 109.
Berl, E., und A. Schmidt 192.
Chavan, J. J., siehe H. Wieland.
Elöd, E., siehe P. Askenasy.
Fischer, H., H. Grosselfinger und G. Stangler 221.
Fischer, H., E. Sturm und H. Friedrich 244.
Fischer, H., und H. Wasenegger 277.
Freudenberg, K. 130.
Friedrich, H., siehe H. Fischer.
Garbsch, P., siehe H. Wieland.
Grosselfinger, H., siehe H. Fischer.
Huggler, K., siehe F. Zetzsche.
Lemberg, R. 46.
Leuchs, H. 27.
Pfeiffer, P., und R. Wizinger 132.
Schmidt, A., siehe E. Berl.
Stangler, G., siehe H. Fischer.
Sturm, E., siehe H. Fischer.
Wasenegger, H., siehe H. Fischer.
Wieland, H., P. Garbsch und J. J. Chavan 295.
Wizinger, R., siehe P. Pfeiffer.
Zetzsche, F., und K. Huggler 89.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

461. Band

Über die genetischen Beziehungen in der Sylvestrengruppe;

von *Ossian Aschan.*

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Helsingfors.]

(Eingelaufen am 16. Januar 1928.)

Vorkommen und Nachweis des Sylvestrens.

Im Vergleich mit denjenigen Terpenen, die den dihydrierten *para*-Cymolkern enthalten, waren bekanntlich diejenigen des *meta*-Cymoltypus längere Zeit nur durch das *Sylvestren* (Atterberg, 1877) vertreten. Dazu gesellte sich 15 Jahre später seine inaktive Form, das synthetische *Karvestren* (Baeyer). Vor anderen zeichnen sich beide durch die von Wallach[1]) aufgefundene *blaue Farbreaktion* aus, die besonders schön nur bei dem aus dem Dihydrochlorid nach Atterberg isolierten eigentlichen Sylvestren auftritt. Schon Wallach fand nämlich (l. c.), daß z. B. schwedisches Terpentinöl sie nicht ohne weiteres zeigt, sondern erst die sorgfältig herausfraktionierten sylvestrenreichen Anteile.

Bei meinen langjährigen Arbeiten über finnisches Terpentinöl[2]) bin ich allmählich zu der Ansicht gekommen, daß der direkte Nachweis von Sylvestren von der Qualität des Materials abhängig ist. Es gibt zweierlei einheimische Handelsprodukte dieser Art, nämlich 1. das in

[1]) A. 239, 281 (1887).

[2]) Finska Vetenskapssocietetens Bidrag 54, 459 (zus. mit Edv. Hjelt) (1894); 64, 233 (1905); 66, 177 (1906); 76, Nr. 4 (1914); 77, Nr. 1 (1915); 77, Nr. 2 (1916); 80, Nr. 6 (1926).

Digitized by Google

Öfen destillierte Kienöl, und 2. das sogenannte „Sulfatterpentinöl". Im ersteren sind die Terpene durch die aus der überhitzten Holzsubstanz gebildeten Säuren (Ameisensäure, Essigsäure) mehr oder weniger umgewandelt. Das bei der Sulfatcellulosedarstellung als Nebenprodukt gewonnene Terpentinöl 2, das nur mit alkalischen Lösungen in Berührung gewesen ist, enthält die Terpenbestandteile fast völlig unverändert. Atterberg dürfte, aus seinen Angaben zu schließen, mit einem schwedischen Kienöl gearbeitet haben, als er das Sylvestren-dihydrochlorid durch direkte Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die betreffende Fraktion erhielt, woraus dann das Sylvestren resultierte. Allerdings ist mir der direkte Nachweis desselben nur in denjenigen Fällen gelungen, als ich mit Kienöl arbeitete, dessen gelbliche Färbung und scharfer Geruch ein Überhitzen in den Öfen kundgegeben haben, und gewöhnlich mit desto besserer Ausbeute an Sylvestren-dihydrochlorid, je mehr diese Kennzeichen ausgeprägt waren. Dagegen ergaben die bei etwa 170—178° siedenden Anteile des Sulfat-terpentinöls niemals dieses Dihydrochlorid direkt, sondern erst bei wochenlanger Einwirkung feuchten Chlorwasserstoffs. Als primäres Hauptprodukt entsteht immer eine ölige Flüssigkeit, die bei der Vakuumdestillation (etwa 10 mm) größtenteils allmählich vor 100° überging und den ungefähren Chlorgehalt für Terpen-monohydrochlorid zeigte.

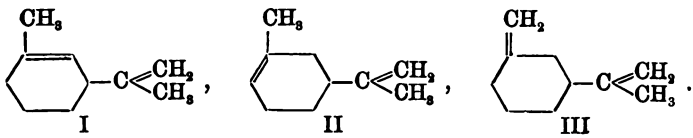
Diese und einige weitere Beobachtungen über die bei etwa 163—170° siedenden Terpene desselben Ursprungs, worauf ich unten zurückkomme, schufen schließlich bei mir die Überzeugung, daß finnisches *natives* Terpentinöl, sowie das Sulfat-terpentinöl, das dieselbe Zusammensetzung besitzt und einer Hydrolyse in Gegenwart von Säuren (Ameisensäure, Essigsäure) nicht ausgesetzt gewesen ist, überhaupt kein fertiges Sylvestren, sondern lediglich irgendein Terpen enthält, das erst durch Addition und nachherige Abspaltung von Chlorwasserstoff das Atterbergsche Terpen zu geben vermag. Vor etwa 3 Jahren wurde dann eine darauf zielende Untersuchung in Gang gesetzt, um jenes Terpen womöglich zu isolieren. Ein Teil der Resultate ist schon 1926 in

Digitized by Google

schwedischer Sprache veröffentlicht worden.[1]) Ein weiteres Ergebnis war, daß nicht ein, sondern sogar zwei derartige Terpene aufgefunden wurden.

Zur Frage nach der Konstitution des Sylvestrens.

Wallach[2]) gibt zwei Formelbilder (I. und II.) für das Sylvestren an, ohne sich für eins von beiden zu entscheiden:



I II III

Baeyer[3]) wendet die Formel I. für sein Karvestren an, freilich ohne experimentelle Unterlage für die schwer bestimmbare Stellung der Äthylenbindung im Cyclohexanringe. Folglich lag die Strukturfrage auch fernerhin offen.

Eine Entscheidung hierüber erfolgte auch nicht durch die von Perkin jun. in Gemeinschaft mit Tattersall[4]) und Fisher[5]) ausgeführten Synthesen zweier *meta*-Menthadiene. Keines von beiden gab die reinblaue Sylvestrenreaktion, sondern nur eine violette bzw. rotviolette Färbung, die keinen sicheren Schluß erlaubte. Das aus Cyclohexanon-carbonsäureester-1,3 entstandene $\Delta^{1,8(9)}$-*meta*-Menthadien zeigte sich offenbar am meisten einheitlich, bildete dasselbe Dihydrochlorid bzw. -bromid wie *Karvestren* nach Baeyer und erhielt darum also die Formel I. Das zweite, als $\Delta^{6,8(9)}$-*meta*-Menthadien bezeichnete Terpen erhielt die Struktur II. Es wurde „*Isokarvestren*" genannt. Der entscheidende Beweis für die Konstitution des Isokarvestrens, durch seine Überführung in die Dihydrochloridverbindungen und durch den Nachweis der Sylvestrenreaktion an dem Abspaltungsprodukt wurde nicht geführt; allerdings käme für den einen von beiden noch eine Formel III. mit semicyclischer Bindung in Betracht.

Die Entscheidung über die Konstitution des Sylvestrens ist nicht nur für die Kenntnis dieses Terpens, sondern auch

---

[1]) „*Naften-föreningar, terpener och kamferarter*" (Monographie über meine bisherigen alicyclischen Arbeiten, Helsingfors 1926).

[2]) Terpene und Campher, 2. Aufl., S. 490 (1914).

[3]) B. 27, 3485 (1894); Baeyer u. Villiger, B. 31, 1402, 1405 (1898).

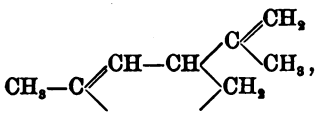
[4]) Journ. chem. Soc. 87, 1083 (1905); 91, 408 (1907).

[5]) Ebenda 93, 1876 (1908).

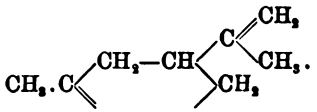
Digitized by Google

aus dem Grunde von Interesse, weil man daraus wahrscheinlich gewisse Schlüsse auf den inneren Bau mehrerer wichtiger hochmolekularer Körper ziehen könnte, wie der Harzsäuren, der Sterine sowie der Gallensäuren usw., die mit Essigsäureanhydrid und kleinen Mengen starker Schwefelsäure, die der Sylvestrenfärbung ähnliche, wichtige blau- bis violette *Cholestolreaktion* zeigen. Diese Farbreaktion ist meiner Ansicht nach darauf zurückzuführen, daß die Isopropenylgruppe $-(H_3C).C:CH_2$ eine bestimmte Lage zu einer gewissen cyclischen Doppelbindung einnimmt.

Der heutigen Kenntnis nach scheint also die Gruppierung IV die Sylvestrenreaktion zu veranlassen, während die nach V. oder gemäß III. die Färbung nicht erzeugen würde:



IV



V

Über zwei unterhalb 170° siedende Terpene der Sylvestrengruppe aus finnischem Terpentinöl.

1. „Isodipren" (Δ^3-Karen).

Um sicher festzustellen, ob Sylvestren in der Natur fertig gebildet vorliegt, wurde das „Sulfat-terpentinöl"[1]) angewandt, das bei der Sulfatcellulose-bereitung nur mit den alkalischen Flüssigkeiten in Berührung gewesen ist. Bei unseren jetzt zu beschreibenden, vor 3 Jahren begonnenen Arbeiten hierüber[2]) wurden die früher, zum erstenmal schon im Jahre 1894 beobachteten, zwischen 160—170°

[1]) Für die Überlassung des Rohmaterials sage ich Herrn Ingenieur Alfons Hellström, dem leitenden Chemiker in der Firma Gutzeit & Co. in Kotka, meinen besten Dank.

[2]) Vorläufiges in einem Vortrag bei der 3. Nordischen Chemiker-Versammlung in Helsingfors, Juli 1926; Finska Vet.-Socn:s. Bidrag H. 80, Nr. 6 (1926). Vgl. weiterhin einen zusammenfassenden Vortrag über Terpene, den 24. März 1927 im Kemistsamfundet zu Stockholm, Svensk kemisk Tidskrift 39, 170. — Mitteilung, den 12. Oktober 1927 an Finska Kemistsumfundet, Helsingfors.

Digitized by Google

siedenden großen Fraktionen, und zwar zunächst der nach längerem Fraktionieren resultierende Anteil 167—170° untersucht. Dieser zeigte mit Wallachs Reagens eine charakteristische, aber nicht besonders tiefe *violette Färbung mit einem Stich ins Rot.* Bei längerer Einwirkung von trocknem Chlorwasserstoff auf diese mit wenig Äther versetzte Fraktion wurde ein ungesättigtes Monohydrochlorid erhalten, das im 10 mm-Vakuum eine bei 80—85° siedende Hauptfraktion ergab, die also etwa 10° niedriger als das Dipenten-monohydrochlorid siedete. Als man den Chlorwasserstoff beim Kochen mit Anilin abspaltete, zeigte die Hauptfraktion den Siedep. 175—178° des Sylvestrens sowie in schöner Weise dessen Blaufärbung. Die Vorfraktionen gaben dieselbe Färbung, obwohl schwächer. Die Molrefraktion, die für das ursprüngliche Terpen auf einen bicyclischen Ring hinwies, zeigte nunmehr eine für zwei Doppelbindungen stimmende Zahl. Mit feuchtem Chlorwasserstoff in Eisessiglösung erhielt man tatsächlich *Sylvestren-hydrochlorid* (Schmelzp. 70—71°).

Die oberhalb 100° bei 10 mm siedende Endfraktion des obigen Monohydrochlorids erstarrte und zeigte nach Umkrystallisieren, wie Dipenten-dihydrochlorid, den Schmelzpunkt 50°. Ein Gemisch von diesem mit einem älteren Präparat ergab keine Erniedrigung der Konstante.

Das ursprüngliche, bei 167—170° siedende Terpen aus unserem Sulfat-terpentinöl war folglich für dieses Rohmaterial neu. Es wurde von mir vorläufig als *Isodipren* bezeichnet.

In seinem chemischen Verhalten zeigte sich unser Isodipren indes dem *Δ_3-Karen* von Simonsen[1]) ähnlich, das in der ostindischen *Pinus Longifolia* aufgefunden worden war. Die Ähnlichkeit wurde dadurch erhärtet, daß Isodipren ein Nitrosat $C_{10}H_{16}(ONO).NO_2$ bildet, das den scharfen Schmelzp. 146°, wie das Karen, zeigte. Obwohl Simonsen den Siedepunkt unter 705 mm bei 168—169° liegend fand, woraus sich etwa 171—172° bei 760 mm berechnet, so kann man nunmehr kaum bezweifeln, daß mein im finn-

[1]) Journ. chem. Soc. **117**, 570 (1920); **123**, 549 (1923).

Digitized by Google

ländischen Sulfat-terpentinöl, aber auch im Kienöl nachgewiesenes, zur Sylvestrengruppe gehöriges Isodipren mit dem Δ_3-Karen identisch ist, besonders da auch Wienhaus[1]) aus der entsprechenden Fraktion des schwedischen Terpentinöls dasselbe Nitrosat vom Schmelzp. 146° erhalten hat, eine neue interessante Bestätigung für die Ähnlichkeit des schwedischen Terpentinöls mit dem finnländischen. Außerdem haben neulich[2]) Semmler und von Schiller das Vorkommen des Δ^3-Karens mittels seines Nitrosats in der Fraktion 166—172° des deutschen Kieferwurzelöls und anderen ähnlichen Ölen festgestellt. Das obenerwähnte Monohydrochlorid unseres Isodiprens zeigte sich gegen sodaalkalische Permanganatlösung schwach *ungesättigt*. Dieser Nachweis einer Äthylenbindung läßt aber die Frage unentschieden, ob das ursprüngliche Terpen zwei Äthylenbindungen oder nur *eine* und einen Cyclopropanring enthält. Im ersten Falle wären diese Bindungen konjugiert, wie beim α-Terpinen und Karvestren, die nach Baeyer[3]) nur schwierig Chlor- bzw. Bromwasserstoff aufnehmen. Tatsächlich addiert Isodipren nur sehr langsam Chlorwasserstoff. Im zweiten Falle würde die ungesättigte Natur des Monohydrochlorids darauf hinweisen, daß der Dreiring durch Chlorwasserstoff leichter aufgespalten wird wie die Äthylen-

---

[1]) Nach einer Mitteilung auf der III. Nordischen Chemikerversammlung (Juli 1926).

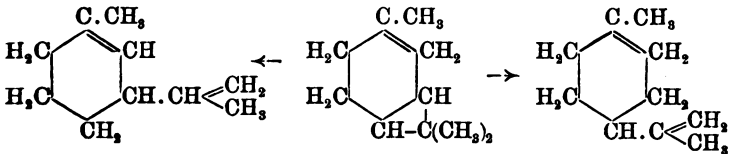
[2]) B. 60, 1591 (1927). Zu der hierin (a. a. O., S. 1592) geäußerten Ansicht, daß in den Ölen von Pinus sylvestris kein Sylvestren zu finden sei, ist zu bemerken, daß ich dies schon früher in Frage gestellt habe (Vet.-Soc:ns. Bidrag, H. 80, Nr. 6, 6 (1926). Wie oben schon bemerkt, habe ich vor längerer Zeit [B. 39, 1447, vgl. auch daselbst S. 2596 (1906)] einmal in dem von mir aus dem ausgeflossenen und festgewordenen Harz der hiesigen Kiefer durch Dampfdestillation isolierten Terpentinöl Sylvestren-dihydrochlorid (Schmelzp. 72°) in kleiner Menge erhalten. Ich bin nunmehr geneigt dies auf das Konto der Karene zu buchen. Es wäre nicht unmöglich, daß, wenigstens in dem festen älteren Pinusharze, eine Verwandlung der Karene unter der Einwirkung der in diesem immer vorhandenen organischen Säuren (Ameisensäure und Essigsäure) in Sylvestren stattfindet.

[3]) B. 27, 3493 (1894).

Digitized by Google

bindung. Wie wir im experimentellen Teil sehen werden, entscheidet die Molrefraktion für den letzten Fall.

Um die Übersicht zu erleichtern, sei hier der von Simonsen formulierte Übergang von Δ^3-Karen in Sylvestren und Dipenten ausgeführt:



2. *Über das Pinonen*[1]) (Δ_4-Karen).

Mit diesem Namen habe ich vor einiger Zeit[1]) ein in der zweiten größeren Fraktion 163—166° isoliertes Terpen bezeichnet, die zwischen den pinenähnlichen, bis etwa 160° siedenden Anteilen und den über 170° übergehenden monocyclischen Terpenen (Dipenten, Sylvestren usw.) siedet. Auf das betreffende Terpen war meine Aufmerksamkeit seit längerer Zeit deshalb gerichtet, weil es denselben Siedepunkt wie *Nopinen* (β-Pinen[2]) hat, die mittels alkalischer Kaliumpermanganatlösung leicht nachweisbare Nopinsäure aber nicht lieferte, was mehrmals festgestellt wurde und (schon frühzeitig[3]) zu dem Resultat führte, daß hierin ein für das finnische Terpentinöl neues Terpen vorhanden war.

Wie das Isodipren (Δ^3-Karen) nimmt das Pinonen nur 1 Mol trocknen Chlorwasserstoff auf. Das gebildete *Monohydrochlorid* siedet größtenteils bei 75—80° (10 mm). Bei der Entchlorung mit Anilin wurde eine bei 174—180°

---

[1]) Aschan, „Naften-föreningar, terpener o. kamferarter. Monografi (Helsingfors 1926), S. 284, 304.

[2]) Nopinen soll auch in den deutschen Terpentinölen vorkommen [vgl. Semmler u. von Schiller, B. 60, 1593 u. 1606 (1927)], obwohl nicht angegeben wird, wie dieser Nachweis geführt wurde.

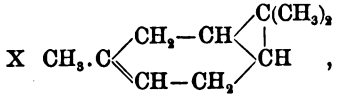
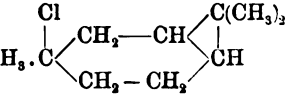
[3]) Dies wurde schon 1915 der Finn. Chemikergesellschaft („Teknikern" 25, 311) („Ein neues Terpen im finnischen Terpentinöl") mitgeteilt.

Digitized by Google

siedende Hauptfraktion erhalten, die die Sylvestrenfärbung in schöner Weise zeigte. Der oberhalb 100° (10 mm) bleibende Rückstand des Monohydrochlorids erstarrte, und beim Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt man schließlich die darin schwer löslichen, glänzenden Blättchen des *Dipenten-dihydrochlorids.*

Das finnische Terpentinöl enthält also auch in seinem bei 163—166° siedenden Anteil ein bicyclisches Terpen, das über sein Monohydrochlorid bei Abspaltung von Chlorwasserstoff sowohl Sylvestren (Karvestren?) wie Dipenten (Limonen?) liefert. Folglich muß dieses ursprüngliche Terpen einen kondensierten Sechs- und Dreiring enthalten [der Vierring ist zwar auch veränderlich (α- und β-Pinen), wird aber selten aufgespalten]. Eine sich aus der Molrefraktion herleitende Unsicherheit ist dadurch entschieden; eine nicht unerhebliche Exaltation (von 0,3) ist anzunehmen.

Beim Versuch, den molekularen Bau des Pinonens klarzulegen, liegt es am nächsten, dasselbe mit dem *Δ^4-Karen* Simonsens zu identifizieren, das zuerst in *Andropogon Iwarancusa Jones* und später in anderen ostindischen Pflanzen aufgefunden und gemäß X formuliert wurde[1]):

X  , XI 

Darauf deutet der Siedepunkt, das spez. Gewicht und die rote Färbung mit Wallachs Reagens, sowie die von Simonsen angegebene Molrefraktion 44,69 bzw. 44,58 und die Aufspaltung in Sylvestren und Dipenten. Wie ersichtlich, liegt die Doppelbindung vom Cyclopropanring aus jenseits der Methylgruppe, während sie im Δ^3-Karen (VIII) diesseits derselben stehen würde.

Das obige Monohydrochlorid des Pinonens ist, wie das vom Isodipren (Δ^3-Karen), ungesättigt. Folglich wäre auch seine Struktur der des Derivats des letztgenannten entsprechend, das Chlor ginge also, wenigstens teilweise, zu dem methylierten Ringkohlenstoff hin. In dem Falle würde

[1]) Journ. chem. Soc. **119**, 1649 (1921); **121**, 2295 (1922).

Digitized by Google

das Monohydrochlorid des Δ^4-Karens mit dem des Δ^3-Karens identisch, und beide hätten die Struktur XI.

Tatsächlich erhält man in beiden Fällen erhebliche Mengen des bei 80—85° unter 10 mm siedenden Monohydrochlorids. Die Entstehung des aus Pinonen als Hauptprodukt entstehenden, bei 75—80° siedenden Produktes könnte man allerdings darauf zurückführen, daß Pinonen noch mit etwas Isodipren vermengt gewesen wäre, da ihre Siedepunkte so nahe aneinander liegen. Der größere, niedriger (bei 75—80° 10 mm) siedende Anteil des Monohydrochlorids könnte aus einer andersartigen Addition des Chlorwasserstoffs an die doppelte Bindung des Cyclohexankerns entstehen, worauf mit Vorbehalt hingewiesen sei. Immerhin scheint es mir richtig, daß nunmehr die Bezeichnung Pinonen gegen Δ^4-Karen vertauscht wird.

Von erheblichem Interesse ist die Tatsache, daß es bei uns im nördlichen Europa und in der entfernt gelegenen, unter anderen biochemischen Bedingungen gedeihenden Pflanzenwelt Ostindiens, außer Pinen auch die beiden der Sylvestrengruppe angehörigen, andersartig bicyclischen Karene vorkommen. Da sowohl der Vier- wie der Dreiring stark endothermisch orientiert ist, so finden die Umwandlungen in die monocyclischen Formen des Dipenten- bzw. Sylvestrentypus unter Energieabgabe statt. Dies würde mit meiner vor ein paar Jahren geäußerten Ansicht übereinstimmen[1]), daß Sylvestren kein in den Werkstätten der Natur primäres Erzeugnis sei. Wohl aber ist zu beachten, daß man die beiden (inaktiven) Hauptvertreter der monocyclischen Terpene, nämlich sowohl des Dihydro-*para*- und des Dihydro-*meta*-Cymoltypus, vom Isopren ausgehend darstellen konnte, nämlich das Dipenten durch seine vor geraumer Zeit durch Wallach bei höherer Temperatur, und viel später das Karvestren (*Dipren*), durch meine Synthese desselben bei der mäßigen Temperatur des Laboratoriums.

Über die Konstitution des Diprens.

Dieses Terpen, das ich beim 10jährigen Stehen von Isopren im geschlossenen, mit Kohlendioxyd gefüllten Gefäß bei gewöhnlicher Wärme synthetisch gewonnen habe, wurde schon früher kurz beschrieben.[2]) Die damals mit allem

[1]) Vgl. Finska Vet.-Soc.: ns Bidrag 80, S. 6 Nr. 6, (eingegangen am 17. Mai 1926); vgl. Svensk Kemisk Tidskrift 39, 165 ff. (März 1927).

[2]) A. 439, 221 (1924); B. 57, 1959 (1924).

Digitized by Google

Vorbehalt geäußerte Annahme, daß in ihm ein *para*-Menthadien-2,8(9) vorliege, hat sich nicht bestätigt. Im experimentellen Teil, der gemeinsam mit Herrn Ilmari Krohn bearbeitet ist, werden die Beweise für die neue Auffassung erbracht, daß Dipren im Gegenteil ein m-Dihydrocymolderivat, und zwar der Sylvestrengruppe, ist.

Hier sei zunächst erwähnt, daß die im Jahre 1924 ausgeführten Versuche zur Feststellung der Natur des ringförmigen Kerns im Dipren, bzw. der gegenseitigen Lage der Seitenketten auf metallkatalytischem Wege leider nicht in normaler Weise, sondern unter gleichzeitiger Abspaltung und Anlagerung von Wasserstoff, vonstatten gingen, ähnlich wie dies Zelinsky und Mitarbeiter mit ähnlichem Material gezeigt haben.[1]) Den Anstoß zu einer ersprießlicheren Arbeitsrichtung gab die Beobachtung, daß das früher beschriebene Dihydrochlorid des Diprens[2]) vom Schmelzp. 51—52° beim Kochen mit Eisessig und Kaliumacetat ein Terpen lieferte, das bei 174—178° überging und die Wallachsche schön blaue Reaktion zeigte. *Dipren hatte sich also über sein Dihydrochlorid in Karvestren verwandelt.* Die daraus folgende Möglichkeit, daß jenes mit dem Dihydrochlorid des Karvestren identisch sei, war von vornherein wegen des erheblichen Unterschieds bei den Terpenen selbst (die Siedepunkte lagen bei 171 bzw. 178° und Dipren zeigt die Sylvestrenreaktion nicht), trotz der fast gleichen Schmelzpunkte der beiden Dihydrochloride nicht wahrscheinlich, besonders da auch die Schmelzpunkte der Dihydrobromide damals nicht völlig übereinstimmend gefunden wurden. Erst als der sehr mühsame Synthesengang Baeyers für das Karvestren von Karon ausgehend wiederholt und das zunächst erhaltene „rohe Karvestren" gereinigt wurde, für welches wir den Siedep. 183—186° fanden, konnten wir den Vergleich sicher ausführen. Wir erhielten für sein Dihydrobromid den angegebenen Schmelzpunkt 48—49°, und ein neues völlig

[1]) B. 57, 1066, 2055, 2058 (1924); 58, 185 (1925); 60, 1096 (1927).
[2]) A. 439, 224 (1924).

Digitized by Google

gereinigtes Präparat aus Dipren schmolz bei der gleichen Temperatur, wie auch die Mischprobe. Wenn man gesättigte Lösungen des Dihydrobromids aus Dipren mit einem Kryställchen des Karvestrenkörpers animpfte, so fand gleich Krystallisation statt. Beide Präparate zeigten auch eine später zu beschreibende Dimorphie.[1])

Aus den angegebenen Tatsachen läßt sich folgendes schließen:

1. *Die Dihydrobromide und Dihydrochloride des Diprens und Karvestrens sind identisch, nicht aber die Kohlenwasserstoffe selbst. Diese haben verschiedene Siedepunkte (170—171,5°; und 176—178°). Dipren zeigt nicht die Wallachsche blaue Farbenreaktion, wohl aber Karvestren.*

2. *Dipren gehört daher sicher zu den Terpenen mit dem m-Cymolkern, d. h. zur Sylvestrenreihe.*

3. *Das von Baeyer ursprünglich dargestellte, von uns in reinerem Zustand erhaltene, bei 183—186° siedende Isomere des „wirklichen" Karvestrens (Siedep. 176—178°) gehört auch wegen der Farbreaktion Wallachs der Sylvestrengruppe an.*

Ich habe dem oben angegebenen, einheitlich bei 183 bis 186° siedenden Teil den Namen „*Karvepren*" gegeben.

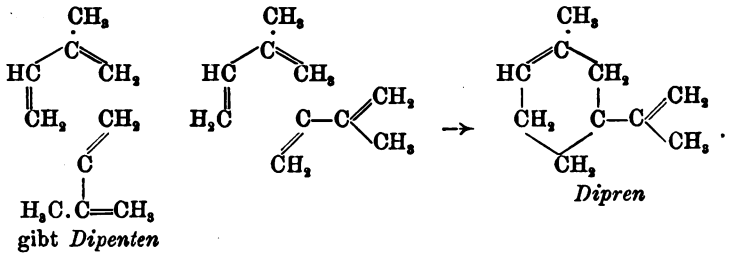
Daß Dipren nicht etwa inaktives Karen (in solchem Falle Δ^3-Karen) darstellt, geht außer aus der Molrefraktion, auch aus seiner bedeutend leichteren Additionsfähigkeit gegenüber Chlorwasserstoff hervor.

Die Bildung des Diprens aus Isopren hat man sich ganz analog vorzustellen wie diejenige des Dipentens, das nicht bei Raumtemperatur, sondern nach Wallach erst bei stärkerem Erhitzen aus Isopren entsteht. Die Einlagerung der Doppelbindung des einen Moleküls zum Sechsring erfolgt nur in entgegengesetzter Richtung wie dort, was ohne weiteres aus dem nachstehenden Schema hervorgeht:

---

[1]) Wie ich jetzt beobachtet habe, krystallisiert das Dihydrochlorid des Sylvestrens, außer in den bisher bekannten, großen fettglänzenden Blättern, auch in glanzlosen, verzweigten Nadeln, wie das Isopren-dihydrochlorid.

Digitized by Google



gibt *Dipenten* *Dipren*

Für das Karvepren bleibt die Konstitution bis auf weiteres unaufgeklärt.

Die Einteilung der Terpene der Sylvestrengruppe.

Wie aus obiger Darstellung erhellt, sind mehrere neue Vertreter dieser Reihe in den letzten Jahren hinzugekommen. Sie ist zurzeit fast gleich umfangreich geworden, wie die viel ältere Gruppe des zum Dihydro-*para*-cymol-typus gehörenden Dipentens, und läßt sich der Übersichtlichkeit wegen auf drei Gruppen verteilen.

1. *Monocyclische Terpene, die die Blaufärbung nach Wallach direkt geben.* Hierher gehören *Sylvestren*, *Karvestren* und *Karvepren* (Siedep. 183—186°), vielleicht auch $\Delta^{1,8(9)}$-*meta-Menthadien* von Perkin und Tattersall, sowie die *Umwandlungsprodukte*[1]) der in vielen Terpentinölen vorhandenen beiden Karene.

2. *Monocyclische Terpene, die die blaue Farbreaktion nicht zeigen.* Hierher sind zu rechnen *unser Dipren* aus Isopren (Siedep. 170—171,5°) und das synthetische *Isokarvestren* von Perkin und Fisher, inwieweit *es einheitlich ist.*

3. *Bicyclische Terpene*, nämlich Δ^3-*Karen* (Isodipren) *und* Δ^4-*Karen* (Pinonen).

Daß die beiden letzteren mit gleicher Berechtigung zu der Dipentenreihe gerechnet werden können, ist ohne weiteres ersichtlich.

---

[1]) Diese sind mit Sylvestren strukturidentisch, können aber im Drehungsvermögen von Fall zu Fall variierend sein, wie die Mischungen von Dipenten mit Limonen.

Digitized by Google

Von den Terpenen der Sylvestrengruppe gibt es also *sieben* (*event. acht*), die, wie angegeben, genetisch miteinander verknüpft sind.

Einige Gesichtspunkte über die Entstehung der Terpene im Pflanzenkörper.

Bei der genetischen Zusammengehörigkeit der Terpene erhebt sich die Frage, *welches das in den synthetisierenden Werkstätten der Pflanzenzelle ursprünglich auftretende Material es sei, woraus die Terpenmoleküle zusammengefügt werden.*

Als Otto Wallach am 23. Februar 1891 seinen ersten zusammenfassenden Vortrag über *„Terpene und Campher“* [1]) vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft hielt, teilte er[2]) bekanntlich „die terpenartigen Kohlenwasserstoffe“ in *Hemiterpene*, C_5H_8, *eigentliche Terpene*, $C_{10}H_{16}$, *und Polyterpene*, $(C_5H_8)_x$ ein. Als das am meisten bekannte Glied der Hemiterpene wurde von ihm *Isopren* genannt, das durch Polymerisation wieder in $C_{10}H_{16}$[3]) übergeführt werden kann. Ferner findet auch eine weitere[4]) Polymerisation statt in $C_{15}H_{24}$, $C_{20}H_{32}$ usf.[5])

In wieweit Wallach dabei das Isopren als *biochemischen* Faktor in dem Pflanzenkörper betrachtete, ist mir leider unbekannt. Viel später[6]) habe ich die Vermutung ausgesprochen, daß Isopren als Grundsubstanz für die terpenartigen Naturerzeugnisse (einschließlich der Koniferenharzsäuren) durch eine aldolartige Kondensation von Acetaldehyd mit Aceton in jeder Pflanze entsteht und die

---

[1]) B. 24, 1525 (1891). [2]) A. 227, 300 (1885).

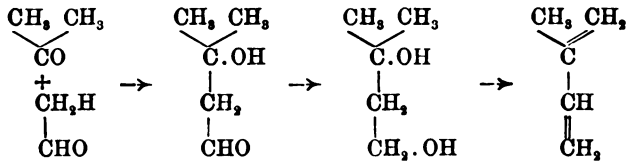
[3]) Ebenda S. 295. [4]) A. 238, 88 (1887).

[5]) Das Schrifttum stellt also ohne Zweifel fest, daß Wallach schon vor etwa 40 Jahren den Gedanken über diese genetischen Beziehungen durch Polymerisation, nicht nur des Isoprens zu den Terpenen, sondern auch weiterhin mit diesen zu den Sesqui-, Di- und Polyterpenen, klar ausgesprochen hatte. Dies sei hier hervorgehoben, weil diese Erkenntnis neuerlich Ruzicka zugeschrieben worden ist.

[6]) In einem Vortrag in der Chemikergesellschaft zu Åbo (1922) über die Harzsäuren, die ich kurz vorher als terpenartige Verbindungen charakterisiert hatte [B. 55, 2944 (1922).]

Digitized by Google

Bildung dieser terpenartigen Körper vermittelt. Wenn dies der Fall ist, so hätte man mit einer sehr verbreiteten Reaktion zu tun, für welche ich die folgende, unter Wasserabspaltung und Reduktion sich bildenden Stufen als möglich hinstellte [1]):



Als es mir dann gelang, die Kondensation des Isoprens außerhalb des Organismus und bei gewöhnlicher Temperatur, nicht zum Dipenten, wie früher Wallach, bei stark erhöhter, sondern zu dem mehrmals als Karvestren erkannten Dipren durchzuführen, wurden die Hauptvertreter der beiden großen monocyclischen Terpengruppen mit dem Isopren verknüpft.

Isopren kann also mit Recht als das konstitutionelle Wahrzeichen für die genetische Zusammengehörigkeit der Terpene gelten. Die bicyclischen Terpene, wie etwa die Pinene und Karene, sind wahrscheinlich als Anfangs- bzw. Zwischenstufen der innerhalb der Pflanze stattfindenden Bildung der vielen Terpenverbindungen zu betrachten.

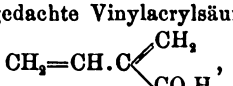
Versuchsteil.

Über die Terpene der Sylvestrengruppe in finnischen Terpentinölen.

1. *Destillationsergebnisse.*

Tab. I gibt zunächst eine Übersicht über die Zusammensetzung eines durch Destillation von Stubben im großen

[1]) Vgl. hierüber ausführlicher meinen Vortrag in den Verhandlungen der 17. Nordischen Naturforscherversammlung in Gotenburg (1923), sowie Ch. Z. 49, 689 (1925). Für die Bildung der aus den Diterpentypen strukturell herleitbaren Harzsäuren hätte man an den Ersatz eines der vier nötigen Isoprenmoleküle durch das der ähnlich wie Isopren entstehend gedachte Vinylacrylsäure,



zu denken.

Digitized by Google

gewonnenen finnischen Kienöls, das dreimal vorsichtig fraktioniert wurde. Das Terpengemisch war schon mit dem im Holz enthaltenen Wasser flüchtig gegangen, daher wasserhell und ungewöhnlich rein, was sich auch an seinem hohen Pinengehalt zu erkennen gab.

Tab. I.

Nr.	Fraktion in Grad	Gewicht in g	%	d_{20}^{20}	d_4^{18}	n_D^{18}	MR_D^{18}
1	Bis 155	20,9	3,48	—	—	—	—
2	155—156	18,5	3,08	0,8584	0,8567	1,46642	43,91
3	156—159	183,1	30,52	8630	8613	46701	43,81
4	159—162	76,5	12,75	8590	8573	46799	43,82
5	162—166	112,0	18,67	8590	8610	47009	44,04
6	166—169	60,0	10,00	8582	8565	47134	44,41
7	169—172	109,0	18,17	8573	8556	47291	44,58
	Rest und Verlust	20,0	3,33	—	—	—	—

Für ein anderes, gereinigtes Kienöl wurde für die Fraktion 5 ein MR = 44,03, als Mittel mehrerer Bestimmungen, erhalten. Die Zahlen sind am besten vereinbar mit dem berechneten Wert eines Terpens mit einer Doppelbindung und entweder einem Vierring (z. B. für Pinen 43,91) oder Dreiring (z. B. für Karen 44,21). Die Ringweite des mit dem Sechsring kombinierten kleineren Kernes blieb hier also optisch unbestimmbar. Für ein monocyclisches Terpen mit 2 Doppelbindungen berechnet sich die Konstante zu 45,24 und für einen mit 2 Fünfringen und einer Doppelbindung zu 43,51.

Die Fraktion 5 ergab mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen konz. Schwefelsäure eine *schön hellrote Färbung.* Wie schon angegeben, zeigt die Isodiprenfraktion 167—170° mit dem Reagens *rotstichig violette* Färbung.

Zum Vergleich werden aus den vielen bei uns untersuchten Proben, zunächst in der Tab. II die Resultate der mehrfachen Fraktionierung eines ursprünglich gelben und stark überhitzten Kienöls gebracht, daneben diejenigen eines *Balsam-terpentinöls*, das mit Dampf aus dem abgeschabten Scharrharz isoliert worden ist. Bei der Destillation wurde die Fagerlindsche Glasperlenkolonne[1]) (die Perlenschicht etwa 80—100 cm lang) angewandt.

[1]) Von der Firma Rudolph Grave in Stockholm.

Digitized by Google

Tab. II.

Fraktion in Grad	Gelbliches Kienöl		Balsamterpentin	
	Gewicht in g	%	Gewicht in g	%
Bis 155	129	4,1	152	7,6
155—160	222	7,2	995	50,0
160—165	945	30,2	253	12,7
165—170	705	22,6	210	10,6
170—175	645	20,6	165	8,3
175—180	197	6,3	—	—
180—185	112	3,6	—	—
Rückstand	170	5,4	215	10,8
Summe	3,125	100,0	1990	100,0

In Tab. III folgt dann das Ergebnis des vierten Fraktionierens eines bei dem Sulfatcellulose-prozeß abfallenden „*Sulfat-terpentinöls*".

Tab. III.

Nr.	Fraktion in g	g	%	α_4^{20}	i	n_D	MR	MR (Theorie)
1	Bis 150	26	0,64	—	—	—	—	—
2	150—154	11	0,29	—	—	—	—	—
3	154—156	33	0,83	—	—	—	—	—
4	156—158	1156	28,92	0,8568	42,08′	1,46878	44,23	43,91 { Doppelbindung, Vierring
5	158—160	704	17,57	8551	42,09′	46868	44,30	„ „
6	160—163	181	4,54	8574	42,03′	46926	44,15	44,23 { Doppelbindung, Dreiring
7	163—167	233	5,82	8567	41,44′	47114	44,42	„
8	167—170	304	7,59	8553	41,01′	47536	44,83	„
9	170—175	1051	26,26	8534	40,33′	47807	45,10	45,24 { 2 Doppelbindungen
Rückst. u. Verluste		301	7,54	—	—	—	—	—

Der Gehalt an Pinen und seinen bis etwa 160° siedenden Begleitterpenen (den Isopinenen[1]) ist im Balsam-

[1]) Vgl. Hjelt-Aschan, Lehrbuch der organischen Chemie, 3. Aufl., S. 414; Helsingfors (1912); 4. Aufl., S. 330 (1922).

Digitized by Google

terpentinöl und im Sulfat-terpentinöl viel größer als in den Kienölen, besonders denen, die einer Überhitzung ausgesetzt gewesen sind (Tab. II). Das finnische Sulfat-terpentinöl, das in großer Menge technisch gewonnen wird, ähnelt also in dieser Hinsicht dem Balsam-terpentinöl aus Amerika, Frankreich und den anderen Mittelmeerländern, sowie auch dem besten amerikanischen Holz-terpentinöl, das nunmehr in vorzüglicher Reinheit gewonnen wird.

Über Isodipren (Δ^3-Karen) und Pinonen (Δ^4-Karen).

Aus den in den Tabellen I—III angegebenen Zahlen geht hervor, daß man in den zwischen etwa 160 und 170° siedenden Fraktionen mit wenigstens 2 Terpenen zu tun hat.[1]) Das höher, hauptsächlich bei etwa 167—170° siedende, habe ich vor 2 Jahren *Isodipren*, das zweite bei etwa 163—166° siedenden *Pinonen*[2]) genannt. Später wurden sie mit dem Δ^3- bzw. Δ^4-Karen Simonsens als identisch erkannt.

Isodipren.

Das Terpen zeigt die Dichte $d_4^{20} = 0{,}8561$ (Mittel aus zwei übereinstimmenden Bestimmungen). $[\alpha]_D^{20} = +\,5{,}37$; $n_D = 1{,}47536$, woraus $MR_D^{20} = 44{,}88$; $[\alpha]_D^{20} = +\,5{,}37$. Der Geruch ist wenig hervortretend, mit einer Nuance an Mandelöl erinnernd. Das Terpen ist ungesättigt. Ein Tropfen wirkt nicht sofort, sondern erst nach etwa 2—3 Minuten, auf die Baeyersche soda-alkalische Permanganatlösung entfärbend, was auch für einige andere Terpene, z. B. Camphen, gilt.

Um die Reaktion mit dem Wallachschen Reagens (hier 2 Tropfen des über Natrium frisch destillierten Terpens, in 2 ccm Essigsäureanhydrid gelöst und mit 1 Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt) zu studieren, wurden folgende Teilfraktionen geprüft:

1. Vorlauf unterhalb 167°, Menge 7,6 g, schwach violett.
2. Hauptmenge 167—170°, „ 115,6 g, *rötlich violett.*
3. Nachlauf 170—172°, „ 15,2 g, gelblich (fast farblos).

Bezüglich der *Molrefraktion* ist zu bemerken, daß sie bei der Fraktion 167—170° des Sulfat-terpentinöls mit 44,88 höher als in Tab. I für den Anteil 166—169° des reineren Kienöls mit 44,41

[1]) Aschan, „Naften-föreninger, terpener och kamferarter", S. 284, 304, 312; Helsingfors (1926).

[2]) Ebenda S. 284, 304 (1926).

Digitized by Google

liegt; diese Konstante ist etwa 0,20 Einheiten höher als die für ein Terpen mit Doppelbindung und Dreiring berechnete Zahl 44,21. Wir bemerken, daß auch Simonsen eine etwas größere Exaltation für sein Δ^3-Karen angibt. Nach einer dritten Destillation erhielten wir wieder den mit der ersten Zahl ziemlich gleichen Wert 44,83 (aus $d_4^{20} = 0{,}8569$ und $n_D = 1{,}47643$).

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Fraktion 167—170°. Es wurde 1 Mol trockner Chlorwasserstoff (80 g) in das mit 10 Proc. absolutem Äther (30 g) versetzte Terpen (298 g) eingeleitet. Die mit Wasser gewaschene und mit 1-proc. Sodalösung ausgeschüttelte Flüssigkeit (325 g) wurde mit Calciumchlorid getrocknet und 4 mal im Vakuum (7,5—8,5 mm Druck) destilliert.

Ein Hauptprodukt siedete bei 80—85°.

0,1640 g Subst.: 0,1364 g AgCl.

$C_{10}H_{17}Cl$ Ber. Cl 20,54 Gef. Cl 20,59.

Dipenten-monohydrochlorid siedet unter 8 mm bei etwa 94—96°.

Das *Monohydrochlorid des Isodiprens* (Δ^3-Karens) siedet bei 77 bis 83° unter 7 mm, sowie bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung; d_4^{20} beträgt 0,09755, $[\alpha]_D = + 0{,}82$. Für n_D erhält man 1,48175, woraus MR 50,57 (bei zwei anderen Darstellungen wurden für MR 50,31 und 50,00 erhalten); berechnet für $C_{10}H_{17}Cl$ mit einer Doppelbindung 50,58, mit einem Dreiring 49,57. Dies spricht im Sinn der aufgestellten Formel für 2 Doppelbindungen aus Isodipren (Δ^3-Karen).

Sylvestren aus Isodipren-monohydrochlorid.

35 g des bei 85—90° unter etwa 8—9 mm siedenden Monohydrochlorids wurden mit 28 g Anilin im Ölbade während $^1/_2$ Stunde zum Sieden erhitzt und überdestilliert, das Destillat vom Anilin mittels einer verdünnten Oxalsäurelösung unter Dampfdestillation befreit, und das mit Äther isolierte Terpen über Natrium rektifiziert, wobei 15,5 g resultierten.

Die bei 170—179°, hauptsächlich bei 175—178° siedende Hauptmenge (10,8 g), die eine schöne Blaufärbung mit Wallachschem Reagens ergab, hatte folgende Eigenschaften: $d_4^{20} = 0{,}8505$; MR = 45,04 ($i = 41{,}07'$, $n_D = 1{,}47480$, berechnet für ein Terpen mit 2 Äthylenbindungen 45,24); $\alpha_D = + 1{,}96°$, woraus $[\alpha]_D^{20} = + 4{,}61$.

Beim Umdestillieren von etwa 7 g des obigen Terpens ergaben sich zwei weitere Fraktionen, nämlich 1. bis 174°: 1,3 g und 2. 174—177,5°: 5,6 g; beide zeigten die Sylvestrenfärbung, die Hauptfraktion besonders prachtvoll an. Nunmehr erhielt man $d_4^{20} = 0{,}8453$ und $i = 41° 04'$,

Digitized by Google

woraus $n_D = 1{,}47506$ und $MR^{20} = 45{,}34$, welche Zahl mit der für zwei Doppelbindungen berechneten (vgl. oben) noch besser übereinstimmt.

0,1247 g Subst.: 0,4034 g CO_2, 0,1300 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$	Ber.	C 88,23	H 11,76
	Gef.	„ 88,04	„ 11,56.

Um das Vorliegen des Sylvestrens tatsächlich nachzuweisen, wurde Chlorwasserstoff bis zur Sättigung in die ätherische Lösung des Terpens (3,3 g) eingeleitet. Die beim Abkühlen erhaltenen Krystalle zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol den Schmelzpunkt 71°. Eine Mischprobe mit einem frisch umkrystallisierten, bei 71° schmelzenden Sylvestrenpräparat aus finnischem Kienöl[1]) schmolz bei 71°. Als das jetzt gewonnene Dihydrochlorid des von mir synthetisierten Diprens (Schmelzp. 52,5°)[2]) zugemischt wurde, schmolz das Gemenge bei 52,5°.

Es lag also in dem bei 174—177,5° siedenden Terpen *Sylvestren* vor, dem allerdings, aus der relativ kleinen spez. Drehung zu schließen, Karvestren beigemengt war.

Darstellung des Dihydrochlorids vom Isodipren.

Diese Addition kommt nur allmählich und unvollständig zustande. Dieses Verhalten ähnelt dem des Dibutadiens, C_8H_{12}, dem niederen Homologen des Diprens, das als Nebenprodukt bei der Darstellung von Butadien-Kautschuk entsteht.[3]) Folgendes Versuchsresultat wird hier für das Isodipren beigelegt.

Als 56 g der Fraktion 167—170° nach dem Zusatz von 5 g Äther mit 1 Mol. Chlorwasserstoff gesättigt und das Produkt nach Entfernen des Äthers mit 2 ccm konz. Salzsäure versetzt und Chlorwasserstoff von neuem eingeleitet wurde, nahm es nur 67 Proc. oder $^2/_3$ des zweiten Moles auf. Das mit Eiswasser und 0,5-proc. Sodalösung ge-

---

[1]) Das Präparat, das vorher in fettglänzenden Blättern krystallisiert hatte, zeigte nun spießige, schräg zusammengewachsene Nadeln, von derselben Art, wie das Dihydrochlorid des Diprens. [Aschan, A. 439, 221 (1924)]. Es war dies übrigens dasselbe aus unserer Sammlung erhaltene Präparat, woraus Adolf von Baeyer [B. 31, 2067 (1898)] das Sylvestren darstellte, in dem er den m-Cymolkern schließlich feststellen konnte.

[2]) a. a. O. [3]) Aschan, B. 57, 1959 (1924).

Digitized by Google

waschene und getrocknete Öl enthielt jedoch nur 23,26 Proc. Chlor, statt 33,96 für $C_{10}H_{18}Cl_2$. Ein beträchtlicher Teil des aufgenommenen Chlorwasserstoffs war also nicht in Reaktion getreten, sondern nur mechanisch aufgelöst gewesen. Um die Natur des Produktes zu ermitteln, wurde es im 8-mm-Vakuum fraktioniert. Es zeigte sich dabei wieder, daß in ihm ein Gemenge von unverändertem Isodipren, dem Monohydrochlorid (Siedep. 80—85°) und über 100° siedenden Produkten vorhanden war. Aus diesem schied sich in einer Kältemischung eine relativ kleine Menge von Krystallen ab, die, einigemal aus Sprit und Holzgeist umkrystallisiert, schließlich bei 70—71° schmolzen. Die Mischprobe mit unserem Sylvestren-dihydrochlorid hielt diesen Schmelzpunkt.

Hieraus ergibt sich, daß aus Isodipren, obwohl schwer, Sylvestren-dihydrochlorid (Karvestren-hydrochlorid) erzeugt wurde. *Dadurch wird die obige Erfahrung ergänzt, daß aus dem Monohydrochlorid des Terpens Sylvestren (Karvestren) entsteht.*

Nachweis der Bildung von Dipenten-dihydrochlorid aus Isodipren.

Die bei 8 mm Druck über 100° siedenden Fraktionen des rohen Monohydrochlorids erstarrten zu einer weichen, stark glänzenden Krystallmasse, die auf Tonplatten abgesaugt wurden. Mehrmals aus wenig 95-proc. Alkohol umkrystallisiert, stieg der anfangs bei 38—40° liegende Schmelzpunkt allmählich und blieb bei 49—50° stehen. Ihre Mischprobe mit anderen Präparaten von Dipentendihydrochlorid behielt denselben Schmelzpunkt.

Damit war auch die Bildung von Dipenten aus dem bei 167—170° siedenden Isodipren des finnischen Terpentinöls festgestellt.

Das Nitrosat des Isodiprens.[1])

5 g der Fraktion 168—171°, 4 g Amylnitrit und 2 ccm Eisessig wurden mit Eis-Kochsalz gut gekühlt und 3,5 g Salpetersäure (d = 1,395) unter kräftigem Schütteln allmählich zugefügt, wobei Krystalle sofort auftraten. Diese wurden durch Zusatz von Alkohol wieder aufgelöst, ein wenig Wasser bis zur Trübung zugegeben, und über Nacht an einer kalten Stelle stehen gelassen. Die nachher geschiedenen und mit wenig Alkohol gewaschenen Krystalle wurden in

[1]) Dargestellt nach Wallach, A. 245, 270 (1888).

Digitized by Google

Chloroform gelöst und mit Methylalkohol ausgefällt, wobei schöne glänzende Prismen erhalten wurden, die beim langsamen Erhitzen bei 142° schmolzen. Bei schneller Steigerung der Temperatur tritt das Schmelzen bei 146° ein.[1])

0,2010 g Subst.: 27,5 ccm N (19°, 767 mm).

$C_{10}H_{16}N_2O_4$ Ber. N 12,23 Gef. N 12,15.

Aus den im theoretischen Teil angegebenen Gründen ist folglich *die Identität des Isodiprens mit dem Δ^3-Karen Simonsens* nachgewiesen.

Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die Fraktion 170—175° des Sulfat-terpentinöls.

Ein mit der Isodiprenfraktion 167—170° vergleichsweise ausgeführter Versuch wurde in dieser Richtung angestellt. Beim Einleiten des Gases in die Fraktion 170—175°, wozu einige Tropfen konz. Salzsäure zugegeben waren, wurde aus der nachher bei 100—106° siedenden Fraktion wieder eine kleine Menge der glänzenden Blätter des Dipentendihydrochlorids erhalten. Nach Umkrystallisieren schmolzen sie bei 49°.

Bei der Arbeit über obiges Isodipren wurde ich von Herrn Stud. Chem. Jochen Waselius unterstützt.

Pinonen (Δ^4-Karen).

Nachdem es sich mehrmals gezeigt hatte, daß die in den Tab. I, II und III bei etwa 163—166° siedende Fraktion der heimischen Terpentinöle mit alkalischer Permanganatlösung keine Nopinsäure gibt (vgl. unten), so wurde dieses offenbar neue Terpen als *Pinonen* (durch Umstellung der Silben in „Nopinen") bezeichnet.

Die physikalischen Konstanten sind ein wenig schwankend, je nach dem angewandten Ausgangsmaterial unter den Handels-terpentinölen, und weil die betreffende Fraktion nur schwer sowohl von pinenähnlichen Terpenen („Isopinenen"), wie auch vom Δ^3-Karen („Isodipren") gereinigt wird.

---

[1]) Simonsen, Journ. chem. Soc. 117, 570 (1920); vgl. Simonsen und Rao, ebenda 127, 2494 (1925).

Digitized by Google

Molrefraktion. Aus dem reinen Kienöl der Tab. I wurde für die betreffende Fraktion die Konstante $MR_D^{18} = 44{,}04$ (aus $d_4^{18} = 0{,}8610$ und $n_D^{18} = 1{,}47009$) erhalten. Eine Reihe von 15 Bestimmungen für finnische Sulfat-terpentinöle ergab im Mittel die Zahl 44,03. In der Tab. II für Sulfat-terpentinöl finden wir MR = 44,15. Im Durchschnitt erhält man also aus diesen drei Zahlen den Wert 44,07, der am besten mit der berechneten Zahl MR = 44,21 für ein bicyclisches Terpen mit Dreiring und Doppelbindung übereinstimmt. Mit Essigsäureanhydrid und 1 Tropfen konz. Schwefelsäure nach Wallach gibt das Pinonen eine *rosenrote,* verhältnismäßig beständige Färbung.

Was den engeren *Siedepunkt* für „Pinonen" betrifft, so läßt er sich nur schwierig ganz genau feststellen. Da die bei 164—166° siedenden Anteile gewöhnlich die Hauptmenge der Fraktion 163—167° darstellen, so durfte dieser Siedepunkt bis auf weiteres als der richtige angenommen werden.

Für das spez. Gewicht der Fraktion 163—167° erhält man gewöhnlich mit kleineren Variationen $d_{20}^{20} = 0{,}861$ und $d_4^{20} = 0{,}857$.

Oxydationsversuche mit Kaliumpermanganat.

Diese wurden sowohl nach Baeyer[1]) wie nach Wallach[2]) ausgeführt. Während die letztere Methode hierbei keine isolierbaren Säuren lieferte und etwa die Hälfte der Terpene anscheinend unverändert zurückließ, so ergab das Baeyersche Verfahren aus 25 g der Fraktion 162—166°, wohl kein nopinsaures Natron, sondern 11 g einer dickflüssigen, zum kleineren Teil krystallisierenden Säure, die umkrystallisiert als *Pinonsäure* (Schmelzp. 103—104°, Semicarbazon Schmelzp. 203°) erschien. Außerdem traten Neutralöle mit Keton- bzw. Aldehyd-charakter auf.

Die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf „Pinonen".

Dieser Teil der Arbeit führte schließlich zu einem Resultat, das die Natur des Terpens klarlegte.

Nachdem ich gefunden hatte, daß „Pinonen" hauptsächlich nur 1 Mol. an trocknem Chlorwasserstoff aufnimmt, wurde die Einwirkung in gleicher Art ausgeführt wie oben beim „Isodipren". Der Halogenwasserstoff wurde unter guter Kühlung in die mit $^1/_{10}$ absolutem Äther versetzte Portion der viermal fraktionierten Fraktion 162—166° bis zur Sättigung eingeleitet, was daran festgestellt wurde, daß die kalt gestellte geschlossene Flasche noch am folgenden Morgen stark rauchte. Das, wie a. a. O. angegebene, gereinigte und getrocknete Produkt siedete etwas über 80° bei 10 mm Druck wie folgt:

[1]) B. 29, 22 (1899); vgl. Tiemann u. Semmler, B. 28, 1344 (1922).

[2]) C. 1899, II, 1052.

Digitized by Google

Tabelle IV.

Fraktion	Siedepunkt	g	d_4^{20}	nD	MR.
Vorlauf	bis 65°	1,1	—	—	—
1	65—70	57,1	0,9051	1,4836	—
2	70—75	48,5	0,9549	1,4833	—
3	75—80	69,1	0,9833	1,4842	50,21
4	80—85	49,9	0,9928	1,4843	—
5	85—90	14,2	—	1,4844	—
	Rückstand	14,9	—	—	—

Danach liegt der Siedepunkt des Pinonen-monohydrochlorids unter 10 mm bei 75—80°. Die Molrefraktion MR beträgt 50,21, für $C_{10}H_{17}Cl$ mit einer doppelten Bindung ber. 50,58. Die entsprechende Verbindung aus dem bei 167—170° siedenden „Isodipren" (Δ^3-Karen), siedet bei 80—85° unter 10 mm. Vgl. dazu im theoretischen Teil. Analyse Cl = 20,57 Proc. Ber. 20,58 Proc.

HCl-Abspaltung aus dem Monohydrochlorid.

Diese wurde mit je 20 g der beiden obigen Vakuumfraktionen 3 und 4 mittels Anilins, wie bei der entsprechenden Verbindung des „Isodiprens", ausgeführt. Die aus diesen Fraktionen erhaltenen Terpene siedeten über Natrium in folgender Weise:

I. Aus der Fraktion 3:

a)	Siedepunkt bis	171°	0,9 g
b)	„	171—174°	1,7 g
c)	„	174—176°	5,4 g
d)	„	176—180°	3,5 g
			11,5 g

II. Aus der Fraktion 4:

a)	Siedepunkt bis	171°	1,3 g
b)	„	171—174°	7,0 g
c)	„	174—176°	1,6 g
			9,9 g

Mit dem Wallachschen Reagens färbten sich die erhaltenen Fraktionen 174—176° und 176—180° anhaltend dunkelblau mit einem Stich ins Violett.

Die Bildung von Sylvestren (Karvestren) steht also fest.

Auftreten von Dipenten neben Sylvestren.

Der bei der Vakuumdestillation resultierende, über 100° siedende Anteil der Hydrochloride aus Pinonen erstarrte in einigen Stunden. Die abgesaugte, aus glänzenden Blättern bestehende Krystallmasse zeigte nach wiederholtem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol schließlich den blei-

Digitized by Google

benden Schmelzp. 48° des Dipenten-dihydrochlorids, sowie dessen Chlorgehalt von 33,86 Proc., statt der berechneten 33,97 Proc. Der Geruch erinnerte, besonders für die früheren Krystallfraktionen, an den wacholderartigen des Dipren-(Karvestren-)dihydrochlorids.

Über die Konstitution des Diprens.

(Mitbearbeitet von *Ilmari Krohn* †).[1])

Chlorwasserstoffabspaltung aus dem Dihydrochlorid des Diprens.

Um die Ausbeute an diesem Dihydrochlorid[2]) zu vergrößern, wird die von Chlorwasserstoff rauchende Eisessiglösung mehrere Tage stehengelassen und mit Eisstückchen fest ausgefällt. Das Umlösen aus 80-proc. Alkohol muß schnell und ohne Kochen bewirkt werden. Schmelzp. 51,5—52°.

Zur Entchlorung wurden 6 g Dihydrochlorid mit 8,5 Kaliumacetat (etwa 3 Mol.) und 24 g Eisessig 2 Stunden lang am Wasserbade erhitzt bis kein Kaliumchlorid mehr beim Kochen abfiltrierter Proben abgeschieden wurde. Nach Zusatz von Wasser wurde mit Dampf destilliert. Das mit Äther isolierte Öl wurde bei 755 mm fraktioniert: 1. 174—176° 0,5 g; 2. 176—178° 1,4 g; 3. über 178° 0,8 g (zusammen etwa 2,7 g).

1. und 2. zeigten einen an Dipren erinnernden Geruch, 3. roch mehr nach Citronenöl. Die Prüfung mit Wallachschem Reagens ergab folgendes:

1. eine deutliche, schön tiefblaue Reaktion, beim Stehen mit violettem Stich; 2. wie 1., aber die violette Nuance ein wenig deutlicher; 3. rotviolette Farbe, die allmählich in Rot übergeht und verblaßt.

Auch beim Erhitzen mit Anilin läßt sich der Chlorwasserstoff vollständig abspalten.

Wegen des Siedepunkts und der Farbreaktion liegt hier ein der Sylvestrengruppe angehöriges Terpen, und wegen seiner synthetischen Natur, *Karvestren vor.* Zur Erhärtung dieser Annahme wurden folgende Derivate des Diprens untersucht.

---

[1]) Cand. chem. Krohn fiel in bedauerlicher Weise einem Straßenunfall zum Opfer. Ich habe in ihm einen sehr begabten Schüler mit besonderer Neigung für wissenschaftliche Arbeit verloren. Aschan.

[2]) A. a. O., S. 230.

Digitized by Google

Dihydrobromid des Diprens.

2 g Dipren wurden in 45 g Bromwasserstoff-Eisessig (8,5 Proc.) gelöst, dazu noch 15 g Eisessig sofort zugegeben und während 48 Stdn. in der Kälte stehengelassen. Bei Zusatz von Eisstückchen fiel ein bald krystallisierendes, dickes Öl aus. Nach dem Verweilen auf gekühltem Ton und Umkrystallisieren aus 96-proc. Alkohol schmolz der Körper bei 46—47°. Das Umkrystallisieren muß schließlich aus absolutem Alkohol stattfinden, weil das Dihydrobromid gegen Wasser sehr empfindlich ist. Der Schmelzpunkt steigt dann und bleibt bei 48—49° stehen.

0,0998, 0,0674 g Subst.: 0,1244, 0,0855 g AgBr.

$C_{10}H_{18}Br_2$ Ber. Br 53,64 Gef. Br 53,05, 53,98.

1. war einmal, 2. zweimal aus absolutem Alkohol umgelöst worden.

Das reine Dihydrobromid bildet Platten und Nadeln. Es besitzt denselben angenehmen, dem Wacholderöl ähnlichen Geruch wie das Dihydrochlorid. An feuchter Luft bräunt sich der Körper unter allmählicher Zersetzung.

Darstellung des Karveprens.

Im theoretischen Teil wurde erhärtet, daß das von Baeyer über Karvon, Karon usw. dargestellte Terpengemenge, dessen Hauptbestandteil ich *Karvepren* genannt habe, erst über sein Dihydrobromid in Karvestren übergeht. Für die Konstitutionsfrage des Diprens war es daher sehr wichtig, festzustellen, ob dieses Dihydrobromid mit dem von uns in obiger Weise erhaltenen Dipren-dihydrobromid identisch ist oder nicht.

Wir haben darum den von Baeyer gegangenen mühsamen Weg[1]) wiederholt von neuem betreten und aus 12 g Karon schließlich 10 g Vestrylamin-chlorhydrat und daraus weiter 5 g des von Baeyer als „rohes Karvestren" bezeichneten Terpens erhalten.

Sie ergaben folgende Fraktionen: 1. Vorlauf (bis 183°) 0,8 g; 2. Hauptanteil (183—192°) 2,2 g; Nachlauf (über 192°) 0,7 g; Rückstand 0,5 g; zusammen 4,2 g.

Sämtliche Fraktionen zeigten *eine schön blaue Sylvestrenreaktion*, die schnell verschwand. Nach Dampfdestillation von 1. und 2. (vereinigt), wurde bei erneuter Destillation des mit Äther isolierten Terpens über Natrium 1,5 g vom bei 183—186° siedenden *Karvepren* erhalten. Es trat als ein typisches Terpen hervor, dessen Geruch dem des reinen Diprens ähnelte, aber etwas angenehmer war.

[1]) B. 27, 3486 (1894); Baeyer u. Villiger, B. 31, 1402ff., 2067 (1898).

Digitized by Google

Sein Dihydrobromid wurde wie das des Diprens dargestellt. Aus der nach 3 tägigem Stehen in der Kälte mit konz. Bromwasserstoff–Eisessig erhaltenen Lösung fiel auf Zusatz von Eis ein bald erstarrendes Öl heraus. Nach Streichen auf eine stark gekühlte Tonplatte und 2 maligem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhielt man bei 48—49° schmelzende Platten (Baeyer gibt 49—50° an), *die denen aus Dipren erhaltenen gleich waren. Die Mischprobe beider schmolz auch bei 48—49°.*

Die beiden Dihydrobromide sind also identisch, folglich *enthält Dipren den meta-Cymolkern.* Auch der wacholderähnliche Geruch ist bei beiden Präparaten ähnlich. Ferner zeigten sie die Eigentümlichkeit, daß sie dimorph sind. Neben den Platten treten nämlich Nadeln auf. Aus den übersättigten Lösungen der platten Blätter schieden sich beim Impfen mit den nadelförmigen Krystallen lauter Nadeln aus.

Das dem Dipren entsprechende Terpin.

Etwa 1 g Dipren-dihydrochlorid wurde in 10 g Eisessig gelöst und mit 2,5 Silberacetat versetzt. Das Gemenge ließ man etwa 2 Tage lang bei Zimmerwärme stehen. Das nach dem Filtrieren mit Wasser ausgefällte Ester wurde mittels Äther isoliert und 2 Stunden lang mit einer Lösung von 0,5 g Kali, 0,5 g Wasser und 10 g Alkohol gekocht. Beim Einleiten von Dampf ging ein wohlriechendes Öl, anscheinend das dem Dipren entsprechende Terpineol über. Aus der Lösung im Kolben wurde das Terpin extrahiert und in Form einer kleinen Menge von unreinen Krystallen erhalten, von denen Benzol die harzartigen Verunreinigungen auflöste, während eine rein weiße Krystallmasse vom Schmelzp. 121° zurückblieb.

Da die unbedeutende Menge eine weitere Reinigung nicht zuließ, wurde der Körper nach der von Wallach beim Sylvestren-dihydrochlorid angewandten Methode dargestellt, nämlich durch Umschütteln des Dipren-dihydrochlorids einige Stunden lang bei 80—100° mit einer verdünnten Kalilösung. Das Terpineol destillierte man mit Dampf ab. Nachher gab die im Kolben zurückgebliebene Wasserlösung an Chloroform das Terpin in nadelförmigen Krystallen ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus einer Chloroform–Benzolmischung bei 127° schmolzen.

Das von Baeyer aus dem Karvestren-dihydrobromid dargestellte entsprechende Terpin, $C_{10}H_{18}(OH)_2$, hatte denselben Schmelzpunkt. Dieses Resultat bildet eine weitere Bestätigung der Identität dieses Dihydrobromids mit dem Dipren-dihydrobromid.

Digitized by Google

Über neue Umsetzungen von Indoleninen und Indolinolen;

von *Hermann Leuchs.*

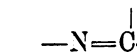
Unter Mitarbeit von David Philpott, Paul Sander, Arnold Heller und Herbert Köhler.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

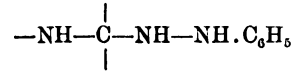
(Eingelaufen am 1. Februar 1928.)

Aus β-Benzyl-α-hydrindon war mit Überschuß von Phenylhydrazin bei 130° glatt ein Körper $C_{28}H_{25}N_3$ [1]) vom Schmelzp. 192° entstanden, der mit Salzsäure Phenylhydrazin abspaltete und das Salz einer Base $C_{22}H_{17}N$ lieferte. Diese ist nach ihrer Formel ein unter NH_3-Verlust gebildetes Kondensationsprodukt des Keton-phenylhydrazons. Sie konnte demnach ein in dieser neuartigen Weise entstandenes Indolenin sein, das durch die an ihm festgestellte Fähigkeit, Phenylhydrazin anzulagern, auch als Zwischenstufe für den Körper $C_{28}H_{25}N_3$ angesehen werden mußte.

Außer dieser Reaktion zeigte die Base die Eigenschaft, sich mit Säureanhydriden zu verbinden: es wurden erhalten mit dem Anhydrid der Essigsäure ein Körper $C_{26}H_{23}O_3N$, mit dem der Benzoesäure $C_{36}H_{27}O_3N$ und der Phtalsäure ein Produkt $C_{30}H_{21}O_3N$, drei Stoffe, die zuerst aus dem Phenylhydrazinokörper $C_{28}H_{25}N_3$ dargestellt worden waren. Wie in diesem die Anlagerung des Hydrazins an die

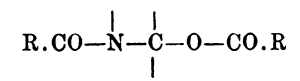


—N=C-Bindung zu



—NH—C—NH—NH.C_6H_5

anzunehmen ist, so werden jene die Gruppe

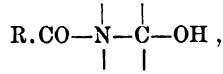


R.CO—N—C—O—CO.R

[1]) H. Leuchs u. Mitarbeiter, B. 46, 2214 u. 2205 (1913); B. 58, 1522 (1925).

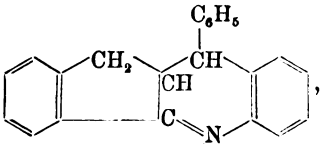
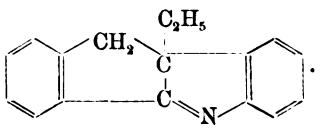
Digitized by Google

enthalten, die mit Salz- bzw. Essigsäure das O-Acyl gegen Wasserstoff zu



mit Methylalkohol gegen Methyl austauscht. Das Phtaloylderivat hat eine beständigere ringförmige Anlagerung und zeigt nicht diese Reaktionen.

Solche Umsetzungen sind bei den bekannten Indoleninen anscheinend nicht beobachtet worden. Deshalb wurde für die Base $C_{22}H_{17}N$ die für jene bzw. die Alkylenindoline zunächst von E. Fischer vorgeschlagene und dort als falsch erwiesene Formel eines Dihydrochinolin-derivates (I) in Betracht gezogen, dessen Bildung als Ausnahme durch das reaktionsfähigere Methylen der Benzylgruppe erfolgt sein könnte.

I  , II  .

Zur Entscheidung dieser Frage suchte man erstens nach ähnlichen Reaktionen bei bekannten Indoleninen, wobei Angaben der Literatur über Pseudoacetylderivate oder Benzoylderivate mit chemisch gebundenem Wasser solche Möglichkeiten andeuteten.[1])

Zweitens konnten die Kondensationsprodukte aus der Reihe β-Phenäthyl-, β-Benzyl- und β-Phenyl-hydrindon verglichen werden, von denen das erste nicht das gleiche begünstigte Methylen, das dritte überhaupt kein solches mehr neben Phenyl enthält und folglich nur ein Indolenin liefern kann. Auch in den β-Alkyl-hydrindonen findet sich kein Methylen jener Art, und auch bei ihnen war deshalb Indoleninringschluß zu erwarten.

Als Beispiel dafür wurde das β-Äthylhydrindon gewählt. Sein Phenylhydrazon ging mit alkoholischem Zink-

[1]) Erfolgreiche Versuche in dieser Richtung führe ich mit Herrn Alfred Hoffmann durch. H. Leuchs.

Digitized by Google

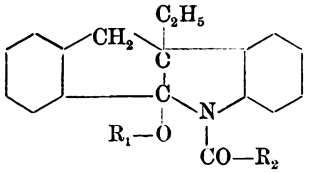
chlorid glatt in die Verbindung $Zn(C_{17}H_{15}N)_2Cl_2$ über und daraus erhielt man die freie Base mit Ammoniak als destillierbares Öl (Siedep.$_{14}$ = 202—204°) und als krystallisiertes Hydrat $C_{17}H_{15}N + {}^1/_2H_2O$ vom Schmelzp. 80°. Das Wasser bleibt nach der Molekulargewichtsbestimmung auch in Lösung an die Base gebunden.

Die Base bildete beständige Salze wie das Hydrochlorid und das Pikrat.

Es zeigte sich nun, daß man an das Kondensationsprodukt, das als *3-Äthyl-3,2-(o-benzylen)-indolenin* (II) anzusehen ist, in derselben Weise Säureanhydride anlagern kann wie an die Base aus β-Benzyl-hydrindon, und Körper mit dem gleichen chemischen Verhalten wie jene analogen Stoffe erhält.

Man gewann so das 3-Äthyl-3,2-(o-benzylen)-2-O-1-diacetyl-(IIIa) und das 2-O-1-dibenzoyl-2-indolinol (IIId), und aus ihnen mit Methylalkohol unter Abspaltung des O-Acylrestes die 2-Methyläther (IIIb), mit Säure die freien 2-Indolinole (IIIc).

III



R_1 { *a* = CH_3CO— ; *b* = CH_3— ; *c* = H— ; *d* = C_6H_5CO— }

R_2 = CH_3 oder C_6H_5

Die Indolinole und die Methyläther reagierten weder mit Essigsäureanhydrid, noch mit Diazomethan, so daß die Rückverwandlung nicht möglich war. Die Methyläther gingen durch Hydrolyse gleichfalls in die Indolinole über.

Die Diacylderivate, nicht jedoch die Äther, erlitten auch durch Methanol–Ammoniak eine merkwürdige Umsetzung. Dabei wurde die 2-Acoxylgruppe durch NH_2 ersetzt und anstatt der Bildung von Säureamid und Alkohol bzw. Indolinol erfolgte die von Säuresalzen und Aminen (gemäß III, NH_2 statt OR_1). Die Amine haben basische Eigenschaften und bilden Salze.

Das Anlagerungsprodukt des Phtalsäureanhydrids, das 3-Äthyl-3,2-(o-benzylen)2,1-phtaloyl-2-indolinol wurde in

Digitized by Google

Analogie mit dem Produkt aus Benzylhydrindon weder durch kochenden Methylalkohol, noch durch Eisessig–Salzsäure bei 100° verändert.

Der einzige Unterschied gegenüber der Base aus diesem Keton war, daß das Äthylderivat sich nicht mit Phenylhydrazin zu einem faßbaren Produkt vereinigte, während dort ein solches unmittelbar aus dem Keton entstanden war.

Daß sich aber auch der Äthylkörper $C_{17}H_{15}N$ mit Aminen verbinden kann, zeigte sein Verhalten gegen Methanol–Ammoniak bei 100°. Durch vorsichtige Isolierung ließ sich eine krystallisierte Substanz der Formel $C_{17}H_{18}N_2$ gewinnen, die das angelagerte Ammoniak schon beim Schmelzen (85—95°) verlor, ebenso mit Chlorwasserstoff in Chloroform.

Diesen Anlagerungsreaktionen wurde schließlich die von Wasserstoff angereiht. Mit Zinkamalgam und Salzsäure erhielt man leicht das 3-Äthyl-3,2-(o-benzylen)-indolin in freier Form, als Hydrochlorid und als Pikrat, wie als N-Acetylderivat.

Eine noch weitergehende Analogie mit dem β-Benzylhydrindon und der Base $C_{22}H_{17}N$ bewiesen endlich das β-Phenylhydrindon und das daraus gewonnene Kondensationsprodukt $C_{21}H_{15}N$, das nur das *3-Phenyl-3,2-(o-benzylen)-indolenin* sein kann (Formel wie III, C_6H_5 statt C_2H_5).

Denn es wurde mit Essigsäureanhydrid das zu erwartende Diacetyl-derivat und daraus der 2-O-Methyläther und das 2-Indolinol erhalten, wobei die Umsetzung mit Methylalkohol erst bei 100° erfolgte.

Andererseits lagerte sich auch Phenylhydrazin schon bei 100° ganz glatt zu dem schwer löslichen 2-Phenylhydrazino-indolin $C_{27}H_{23}N_3$ vom Schmelzp. 226° an, und ebenso verband sich Ammoniak mit der Base. Weiter entstand hier der Körper $C_{27}H_{23}N_3$ auch unmittelbar aus dem Phenylhydrindon mit Phenylhydrazin bei 130°, was nur noch bei dem Benzylderivat zu beobachten war.

Es kann also kein Zweifel sein, daß alle diese Kondensationsprodukte als *Indolenine* aufzufassen sind, die

Digitized by Google

außer dem o-Benzylenrest in 3,2-Stellung in 3 durch Äthyl, Benzyl oder Phenyl substituiert sind.

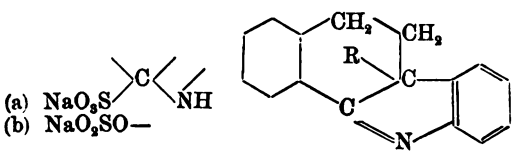
Die bei dem Äthylderivat neu gefundenen Reaktionen ließen sich auch auf das benzylierte Indolenin übertragen. Sie ergaben Abkömmlinge, die den erwähnten vollkommen analog waren.

Sonst wurde noch die Umsetzung des Indolenin-jodmethylats mit Silbercarbonat untersucht. Sie führte offenbar zu der Pseudobase, dem 3-Benzyl-3,2-(o-benzylen)-1-methyl-2-indolinol, da das neutrale Produkt in Petroläther ziemlich löslich war.

Die Reaktion des Indolenin-hydrochlorids mit Natriumsulfit lieferte farblose Nadeln der Zusammensetzung

$$C_{22}H_{17}N.NaHSO_3.$$

In ihnen ist die schweflige Säure nicht salzartig an die Base gebunden, denn Äther zieht auf Ammoniakzusatz kein Indolenin aus und verdünnte Schwefelsäure entwickelt erst beim Erwärmen Schwefeldioxyd. Das Bisulfit wird sich demnach zu einem Produkt IVa oder b an die C=N-Gruppe angelagert haben:



IV V

Ra = $C_6H_5—CH_2—$
Rb – $C_6H_5—CH_2—CH_2—$.

Durch die gewonnenen Ergebnisse wurde die Untersuchung des 2-(β-Phenäthyl)-1-hydrindons zum Glück überflüssig. Denn es stellte sich heraus, daß dieses Keton nach dem üblichen Verfahren aus Benzyl-β-phenäthylacetylchlorid nicht bereitet werden konnte, da nur das isomere 2-Benzyl-1-tetralon[1]) entstand. Auch dieses und das 2-(β-Phenäthyl)-1-tetralon aus Di-β-phenäthylessigsäure ließen sich in Indolenine $C_{23}H_{19}N$ (Va) bzw. $C_{24}H_{21}N$ (b) verwandeln. Sie erwiesen sich durch die Bildung beständiger Salze, die Löslichkeit der Hydrochloride in Chloroform und

[1]) H. Leuchs u. Mitarb. B. 61. 144 (1928).

Digitized by Google

ihre Ausziehbarkeit durch dieses aus Salzsäure, ihre Reduzierbarkeit, als den anderen Indoleninen durchaus verwandte Körper. Um so auffallender war es, daß beide Basen keinerlei Neigung hatten, sich, sei es mit Phenylhydrazin, sei es mit Säureanhydriden zu verbinden. Sie wurden selbst nach viel stärkerer Einwirkung als sonst fast ganz unverändert zurückgewonnen. Diese Passivität der N=C-Gruppe scheint demnach eine allgemeine Eigenschaft der Indolenine zu sein, denen — statt eines Hydrinden — ein Tetralinring angeschweißt ist. Sie ist bei dem geringen Unterschied der beiden Arten von Indoleninen und der völligen Gleichheit der Reste, die mit der bald aktiven, bald inaktiven Gruppe unmittelbar verbunden sind, kaum zu erklären.

Versuche.

3-Äthyl-3,2-(o-benzylen)-indolenin (II).

Bearbeitet von David Philpott.

8,0 g Äthylhydrindon[1]) erhitzte man mit 5,5 g Phenylhydrazin und 0,5 g Natriumacetat 2 Stunden auf 100°. Dann kochte man 4 Stunden mit 30 ccm absolutem Alkohol und 50 g geschmolzenem Zinkchlorid, wobei bald ein krystalliner Niederschlag entstand. Man goß in 100 ccm n-Salzsäure, saugte ab, wusch mit n-Säure, dann mit Äther nach. Die Menge der gelblichen Zinkverbindung war 11 bis 13 g (ber.: 15,05 g). Man krystallisierte aus dem 200fachen Volumen absolutem Alkohol unter Einengen zu farblosen, rechtwinkligen Blättchen um, die bei 130° im Vakuum nichts verloren und kein Äthoxyl enthielten. Für die Formel $Zn(C_{17}H_{15}N)_2Cl_2$ wurde stets etwa 1 Proc. C zu wenig gefunden.

Die freie Base erhielt man mit wäßrigem Ammoniak und Äther. Sie ging unter 14 mm bei 202—204° völlig als gelblich dickes Öl über, das in fast allen Mitteln leicht löslich war: 8 g. Nach längerem Stehen an der Luft kry-

[1]) B. 58, 2825 (1925).

Digitized by Google

stallisierte es völlig. Man löste aus Äther–Petroläther mit Tierkohle unter Einengen zu farblosen Prismen um, die bei 79—80° schmolzen und um 150° Gas abgaben. Auch sie sind nur in Petroläther schwerer löslich.

Bei 20° und 15 mm über P_2O_5 kein Verlust.

$C_{17}H_{15}N + {}^1/_2H_2O$ (242).

Ber. C 84,29 H 6,61 H_2O 3,72 Mol.-Gew. 242
Gef. „ 84,01, 84,13 „ 6,68, 6,65 „ 3,40*) „ 277**), 253***)

*) Unter Abrechnung eines konstanten Verdampfverlustes von 1 Proc. je 2 Stunden bei 75° und 15 mm über P_2O_5.

**) 2,64-proc. Lösung in Benzol: Depression 0,475°.

***) $M = \frac{100.0{,}1987.70}{0{,}437^0 \text{ bis } 0{,}457^0.12{,}0} = 265$ bis 253 (konst. nach zwei Stunden) in Nitrobenzol.

Analysen der entwässerten Krystalle und des als Öl erhaltenen Destillates:

$C_{17}H_{15}N$ (233) Ber. C 87,55 H 6,44 N 6,01
Gef. „ 87,62, 87,28 „ 6,54, 6,58 „ 6,20.

Das *Hydrochlorid* fiel aus der Ätherlösung der Base mit Chlorwasserstoff in Körnern. Man löste es aus 20 Raumteilen absolutem Alkohol zu kleinen rechtwinkligen Prismen um.

Sie verloren unter Sintern bei 78° und 15 mm 15,0 und 15,5 Proc. Ber. $3H_2O$ 16,7 Proc.

$C_{17}H_{15}N.HCl$ (269,5) Ber. C 75,69 H 5,93
Gef. „ 75,56 „ 6,05.

Das Salz schmilzt bei 124—126° unter Gasabgabe, getrocknet gegen 175°. Warmes Chloroform löst ziemlich leicht, Äther fällt amorph.

Das *Pikrat* fiel aus Äther zu 95 Proc. und krystallisierte bald. Aus 40 Raumteilen Methanol kam es in kurzen derben Säulen vom Schmelzp. 173—175°.

$C_{23}H_{18}O_7N_4$ (462) Ber. C 59,74 H 3,89
Gef. „ 59,50 „ 4,13.

3-Äthyl-3,2-(o-benzylen)-2-O-1-diacetyl-2-indolinol (IIIa).

1,5 g Base hielt man mit 15 ccm Acetanhydrid und 0,8 g Acetat 1 Stunde bei 100°, dampfte im Vakuum ein und zog mit Äther aus. Beim Einengen krystallisierten 1,8 g farblose Prismen (statt 2,07 g). Man löste sie ebenso um. Sie schmolzen bei 125—126°.

$C_{21}H_{21}O_3N$ (335) Ber. C 75,22 H 6,27 N 4,18
Gef. „ 75,09, 74,97 „ 6,46, 6,38 „ 4,21.

Digitized by Google

3-Äthyl-3,2-(o-benzylen)-2-O-methyl-1-acetyl-2-indolinol (IIIb).

Man kochte 1,5 g Diacetylkörper $^1/_4$ Stunde mit 50 ccm Methanol, destillierte ab und behandelte mit n-Bicarbonat und Äther. Dessen Rückstand gab aus 30 ccm Petroläther klare derbe quadratische Tafeln vom Schmelzp. 105°.

$C_{20}H_{21}O_2N$ (307)	Ber.	C 78,18	H 6,84	N 4,56	OCH_3 10,1
	Gef.	„ 77,88	„ 7,22	„ 4,78	„ 10,4.

Essigsäureanhydrid ließ den Körper unverändert, ebenso vierstündiges Erhitzen mit 20 Raumteilen Methanol–Ammoniak auf 100°, mehr als $^3/_4$ wurden zurückgewonnen.

3-Äthyl-3,2-(o-benzylen)-1-acetyl-2-indolinol (IIIc).

0,6 g Diacetylderivat erhitzte man in 6 ccm Eisessig mit 3 ccm 12 n-Salzsäure 10′ auf 60°. Trennung mit Sodalösung und Chloroform lieferte als dessen Rückstand 0,4 g Krystalle. Man löste aus wenig heißem Alkohol zu kurzen derben, bisweilen domatischen Prismen um.

$C_{19}H_{19}O_2N$ (293)	Ber.	C 77,81	H 6,48	N 4,78
	Gef.	„ 77,63, 77,30	„ 6,75, 6,69	„ 4,90.

Der Körper schmilzt bei 159—161°. Er ist in Äther ziemlich schwer löslich. Er entstand ebenso auch aus dem Methyläther $C_{20}H_{21}O_2N$.

Nach der Einwirkung von Diazomethan in Äther oder von Acetanhydrid und Acetat bei 100° wurde durch Aufarbeiten mit trocknem Äther nur der Ausgangsstoff zurückgewonnen.

3-Äthyl-3,2-(o-benzylen)-2-amino-1-acetyl-indolin.

Aus 1 g Diacetylkörper gewann man nach vierstündigem Erhitzen mit 20 ccm Methanol–Ammoniak auf 100° durch Verwässern, Ausziehen mit Äther und Einengen 0,75 g statt 0,87 g, klare Polyeder und Tafeln. Man löste aus 50 Raumteilen warmem Äther unter Einengen um.

$C_{19}H_{20}ON_2$ (292)	Ber.	C 78,08	H 6,85	N 9,59
	Gef.	„ 78,03	„ 6,96	„ 9,77.

Das Amin schmilzt bei 138—139°. Es ist in Methanol, warmem Essigester leicht löslich; sehr leicht in Chloroform; durch Verdunsten scheiden sich treppenförmige Würfel ab.

Digitized by Google

5 n-Salzsäure nimmt leicht auf. Ammoniak fällt das Amin wieder.

3-Äthyl-3,2-(o-benzylen)-2-O-1-dibenzoyl-2-indolinol (III d).

Man hielt 3 g Base mit 24 g Benzoesäure-anhydrid und 1 g Natriumbenzoat 4 Stunden bei 100°, verdünnte mit 500 ccm reinem Äther und filtrierte. Über Nacht fielen 2,2 g Krystalle und das Filtrat gab nach dem Ausschütteln mit n-Lauge durch Einengen und Fällen mit Petroläther noch 1,2 g; also 3,4 g i. g. statt 5,9 g. Das in Lösung Gebliebene erhitzte man mit Eisessig-Salzsäure auf 70°, nahm in Äther auf, entsäuerte und gewann durch Einengen 1 g des Körpers $C_{24}H_{21}O_2N$ vom Schmelzp. 146½° (vgl. unten) und durch Fällen des Filtrats mit Pikrinsäure 0,5 g Salz der Indoleninbase.

Für die Analyse löste man das erste Produkt aus 300 Raumteilen Äther unter Einengen zu kurzen vier- bis sechsseitigen Prismen um, die, langsam erhitzt, bei 179—181°, sonst meist 5° höher schmolzen.

$C_{31}H_{25}O_3N$ (459)	Ber.	C 81,04	H 5,45	N 3,05
	Gef.	„ 80,63, 80,95	„ 5,55, 5,64	„ 3,19.

3-Äthyl-3,2-(o-benzylen)-2-O-methyl-1-benzoyl-2-indolinol (III b).

Man kochte 0,8 g Dibenzoylkörper mit 80 ccm Methanol 2 Stunden und arbeitete wie sonst auf. Das Produkt krystallisierte man aus Petroläther zu 0,5 g (statt 0,64 g) derben, recht- oder sechseckigen, auch rhombischen Tafeln vom Schmelzp. 125—126° um.

$C_{25}H_{23}O_2N$ (369)	Ber.	C 81,30	H 6,23	N 3,79	OCH_3 8,4
	Gef.	„ 81,01	„ 6,44	„ 3,95	„ 8,05.

3-Äthyl-3,2-(o-benzylen)-1-benzoyl-2-indolinol (III c).

Man verseifte den Dibenzoyl- ebenso wie den Diacetylkörper. Das Produkt fiel dann aus wenig Methanol in derben rhombischen und drei- oder sechsseitigen Täfelchen vom Schmelzp. 145½—146½°. Ausbeute 85 Proc. d. Th.

$C_{24}H_{21}O_2N$ (355)	Ber.	C 81,13	H 5,91	N 3,94
	Gef.	„ 81,35, 80,91	„ 6,25, 6,05	„ 4,03.

Der Körper ist in Äther schwer löslich. Eisessig-Salzsäure (1:3) spaltete ihn bei 120° im Rohr völlig zur Indoleninbase, bei 100° waren nach 4 Stunden noch mehr als ⅔ unverändert.

3-Äthyl-3,2-(o-benzylen)-1-benzoyl-2-amino-indolin.

Man erhitzte 0,5 g Dibenzoylderivat mit 20 ccm Methanol-Ammoniak 2 Stunden auf 100°, trennte mit Wasser und Chloroform, dessen Rückstand erst auf Zugabe von Äther und 5 ccm n-Salzsäure krystallisierte: 0,3 g. Man löste aus 6 ccm absolutem Alkohol unter Einengen

Digitized by Google

oder Versetzen mit 3 ccm Äther zu feinen Nadeln vom Schmelzp. 231 bis 233° um, die in Wasser sehr schwer löslich waren.

Bei 100° und 15 mm bis 1 Proc. Verlust.

$C_{24}H_{22}ON_2.HCl$ (390,5)	Ber.	C 73,75	H 5,88	N 7,17
	Gef.	„ 73,40	„ 5,94	„ 7,07.

Das Salz gab mit Ammoniak an Äther das *freie Amin* ab, das aus Äther–Petroläther krystallisierte. Aus wenig heißem Ligroin fielen Säulen vom Schmelzp. 130°; sie sind in Äther, Benzol, Methanol leicht löslich.

Der Versuch, aus dem N-Monobenzoyl-indolinol das Amin ebenso zu gewinnen, lieferte nur jenes zurück und kein salz- oder pikrinsaures Salz.

3-Äthyl-(o-benzylen)-2-O-1-phtaloyl-2-indolinol.

2 g Indoleninbase wurden mit 12 g Phtalsäureanhydrid 4 Stunden auf 160° erhitzt. In 500 ccm Äther schüttelte man mit zweimal je 100 ccm n-Lauge je $^1/_2$ Stunde lang durch. Der Äther gab nach Filtrieren von 2,4 g amorphem Niederschlag durch Einengen 1,1 g Krystalle (ber. 3,3 g), die man aus 10 Raumteilen Aceton zu farblosen, kurzen, rechtwinkligen Prismen oder vier- bis achtseitigen Täfelchen vom Schmelzp. 200—201° umlöste.

Bei 130° und 15 mm kein Verlust.

$C_{25}H_{19}O_3N$ (381)	Ber.	C 78,74	H 4,98	N 3,67
	Gef.	„ 78,32, 78,60	„ 5,19, 5,10	„ 3,74.

Der Körper löst sich mäßig leicht in heißem Methanol, schwer in Äther. Mehrstündiges Kochen in viel Methylalkohol ließ ihn unverändert, ebenso Erhitzen mit Eisessig–Salzsäure auf 100°.

Das Anhydrid griff die Base bei 130° schwer an. Mehr als 60 Proc. konnten noch als Pikrat gefällt werden.

3-Äthyl-3,2-(o-benzylen)-2-amino-indolin.

1 g Base $C_{17}H_{15}N$ (II) erhitzte man mit 20 ccm Methanol–Ammoniak 4 Stunden auf 100°. Das Produkt ließ man aus Äther–Petroläther durch Verdunsten an der Luft zu Nadeln oder Prismen krystallisieren. Sie schmolzen auch wasserfrei, nach dem Sintern von 85° an bei 95° unter NH_3-Abgabe.

$C_{17}H_{16}N_2 + H_2O$ (268).

Ber.	C 76,12	H 7,46	N 10,44	H_2O 6,71
Gef.	„ 76,14	„ 7,35	„ 10,10*)	„ 6,55.**)

*) Getrocknete Base unter Umrechnung auf Hydrat.

**) Bei 20° und 15 mm über P_2O_5.

Digitized by Google

Chlorwasserstoff schied aus dem in Chloroform gelösten Amin bei 0° sofort Salmiak ab.

3-Äthyl-3,2-(o-benzylen)-indolin.

2 g Base (II) kochte man in 40 ccm Alkohol und 20 ccm 12 n-Salzsäure $^1/_2$ Stunde mit Zinkamalgam. Den mit Ammoniak fallenden krystallinischen Körper (2,0 g) löste man aus 5—8 Raumteilen absolutem Alkohol zu 1,5 g derben kurzen, leicht grünlichen Prismen vom Schmelzp. 101—102° um.

$C_{17}H_{17}N$ (235)	Ber.	C 86,81	H 7,23	
	Gef.	„ 86,59	„ 7,27.	

Das *Hydrochlorid* fiel mit HCl aus Äther bald krystallinisch; aus viel Aceton kamen kleine Prismen vom Zersetzungsp. 230—233°.

Das *Pikrat* fiel aus Äther (bei der Bereitung) oder aus Methanol in gelben prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 170—172°. Im vorgewärmten Bad wird ein zweiter Schmelzpunkt bei 115° gefunden. Die Mischprobe mit dem Salz von $C_{17}H_{15}N$ ergab starke Depression.

Das *Acetylderivat* wurde bei 140° dargestellt, fiel beim Zersetzen mit Wasser fest aus und wurde aus 5 Raumteilen absolutem Alkohol zu derben, briefartigen Täfelchen umgelöst, die bei 128° schmolzen.

$C_{19}H_{19}ON$ (277)	Ber.	C 82,31	H 6,86	N 5,05
	Gef.	„ 82,47	„ 6,91	„ 5,07.

3-Phenyl-3,2-(o-benzylen)-indolenin.

(Bearbeitet von Paul Sander.)

1 g β-Phenyl-hydrindon-phenylhydrazon in 50 ccm Chloroform schüttelte man $^1/_2$ Stunde mit 10 ccm 12 n-Salzsäure. Man entsäuerte mit Ammoniakwasser, trocknete das Chloroform mit Kaliumcarbonat und verdampfte. Das gebliebene Öl gab mit 5 ccm Äther farblose sechsseitige Prismen oder Tafeln: 0,7—0,8 g (bis 85 Proc. d. Th.). Man löste sie ebenso um.

Bei 100° und 15 mm über P_2O_5 kein Verlust.

$C_{21}H_{15}N$ (281)	Ber.	C 89,68	H 5,34	N 4,98
	Gef.	„ 89,58	„ 5,61	„ 5,06.

Die Base schmilzt nach Sintern von 178° an bei 182—183°. Bei anderer Trocknung lieferte die Chloroformschicht darin schwerer lösliche (etwa 1 : 30 Raumteile), wetzsteinartige Krystalle, die bei 163 bis 164° mit folgender Entgasung schmolzen, bei 100° im Vakuum kaum verloren und dann nach der Analyse die Base mit fast einem Mol.

Digitized by Google

Wasser darstellten, das erst bei 130° unter Violettfärbung abgegeben wurde. Der gereinigte Rückstand schmolz bei 183°.

Das *Hydrochlorid* fällt aus Chloroform mit HCl und Äther in gelblichen Polyedern, die um 180° stark sintern.

Das *Pikrat* bildet, in Äther gefällt, gelbe schief vierseitige Täfelchen vom Schmelzp. 185—186° (unter Zersetzung). Aus Methanol kommen hellere, sechsseitige längliche Blättchen, die gegen 115° schmelzen.

3-Phenyl-3,2-(o-benzylen)-2-O-1-diacetyl-2-indolinol.

1,5 g Base gaben mit Acetanhydrid wie sonst ein Produkt, das beim Anreiben mit Äther krystallisierte: 1,1 g. Aus 200 ccm davon erhielt man durch Einengen schief abgeschnittene Säulen vom Schmelzpunkt 167—168°. Auch aus ziemlich wenig heißem Methanol kamen domatische Säulen neben derben schiefen Tafeln. Schmelzp. 168°.

$C_{25}H_{21}O_3N$ (383)	Ber.	C 78,33	H 5,49	N 3,66
	Gef.	„ 78,41	„ 5,80	„ 3,67.

3-Phenyl-3,2-(o-benzylen)-2-O-methyl-1-acetyl-2-indolinol.

0,5 g Diacetylderivat mußten zur Umsetzung mit 40 ccm Methanol 3 Stunden im Einschmelzrohr auf 100° erhitzt werden. Das wie gewöhnlich isolierte Produkt gab aus 3 ccm Methylalkohol 0,4 g Krystalle (84 Proc. d. Th.). Man löste sie aus 15 Raumteilen zu länglich sechsseitigen, in Äther mäßig leicht löslichen Blättchen vom Schmelzpunkt 160—161° um.

$C_{24}H_{21}O_2N$ (355)	Ber.	C 81,13	H 5,91	OCH_3 8,7
	Gef.	„ 81,30	„ 6,12	„ 8,6.

3-Phenyl-3,2-(o-benzylen)-1-acetyl-2-indolinol.

0,5 g Diacetylkörper verseifte man wie früher bei 100° und gewann ein Öl, das mit wenig Methanol 0,39 g Krystalle gab: 84 Proc. d. Th. Aus 30 Raumteilen davon fielen derbe Polyeder, auch sechsseitige polyedrische Tafeln vom Schmelzp. 183—184°. Sie sind in Äther ziemlich schwer löslich.

$C_{23}H_{19}O_2N$ (341)	Ber.	C 80,94	H 5,57
	Gef.	„ 80,75	„ 5,68.

3-Phenyl-3,2-(o-benzylen)-2-phenylhydrazino-indolin.

0,35 g Indoleninbase hielt man mit 1,4 g Phenylhydrazin $^1/_2$ Stunde bei 100°, wobei an ihre Stelle verwachsene Täfelchen traten. Nach Verdünnen mit 15 ccm Äther erhielt man 0,47 g oder 96 Proc. d. Th. Aus 10 Teilen Nitrobenzol von 100° kamen rechtwinklige Prismen und vier- oder sechsseitige Täfelchen.

$C_{27}H_{23}N_3$ (389)	Ber.	C 83,29	H 5,91	N 10,79
	Gef.	„ 83,17	„ 6,18	„ 10,92.

Digitized by Google

Der Körper schmilzt bei 224—226°. Er ist in Äther sehr schwer löslich, schwer in heißem Alkohol, ziemlich in Chloroform. Chlorwasserstoff scheidet daraus sofort Phenylhydrazinsalz ab.

Der gleiche Körper wurde in mehr als $^2/_3$ der berechneten Menge gewonnen, als das Phenylhydrindon selbst zweimal je 8 Stunden mit 12 Teilen Phenylhydrazin auf 140—150° erhitzt wurde.

3-Phenyl-3,2-(o-benzylen)-2-amino-indolin.

Das aus Äther krystallisierte Anlagerungsprodukt von Ammoniak an $C_{21}H_{15}N$ schmolz bei 145° unter NH_3-Abgabe.

$C_{21}H_{18}N_2$ (298) Ber. N 9,39 Gef. N 9,2.

3-Benzyl-3,2-(o-benzylen)-2-amino-1-acetyl-indolin.

(Bearbeitet von Arnold Heller.)

Man erhitzte 1 g Diacetyl-indolinol $C_{26}H_{23}O_3N$[1]) mit 20 ccm Methanol-Ammoniak 4 Stunden im Rohr auf 100°. Das Amin krystallisierte beim Eindampfen. Nach dem Waschen mit Wasser löste man es aus 5 ccm Methylalkohol zu 0,5 g langen Prismen um. Auf Ton getrocknet, verloren sie bei 78° und 15 mm 3 Proc.

$C_{24}H_{22}ON_2$ (354)	Ber.	C 81,36	H 6,21	N 7,91
	Gef.	„ 81,60, 81,1	„ 6,29, 6,45	„ 7,88, 7,72.

Dieses Präparat schmolz, rasch erhitzt, nach Sintern bei 118—120° unter Aufschäumen. Es ist in Chloroform sehr leicht, in Benzol leicht, in Äther ziemlich leicht löslich. Daraus erhielt man wasserfreie schiefe Prismen und Tafeln vom Schmelzp. 147—148°. Das Amin ist in verdünnter Salzsäure, besonders in der Hitze, ziemlich leicht löslich.

Als Verunreinigung entstehen meist 5—10 Proc. Indolinol[1]) vom Schmelzp. 198°, das beim Aufnehmen in 20 ccm kaltem Äther zurückbleibt.

Das *Acetylderivat* fiel aus Äther in Nadeln vom Schmelzp. 174°.

$C_{26}H_{24}O_2N_2$ (396)	Ber.	C 78,79	H 6,09	N 7,07
	Gef.	„ 78,42	„ 6,02	„ 6,86.

3-Benzyl-3,2-(o-benzylen)-2-amino-1-benzoyl-indolin.

Bei der gleichen Umsetzung, wie zuvor, des Dibenzoylkörpers[2]) schieden sich schon bei 100° derbe sechsseitige Tafeln ab. Ihre Menge war bei 0° 0,7 g (ber. 0,83 g). Das Filtrat enthielt noch 0,05 g und 0,16 g Ammoniumbenzoat. Man löste aus 15 Raumteilen Benzol oder 160 Raumteilen Methanol zu tafeligen Polyedern und Säulen um.

$C_{29}H_{24}ON_2$ (416)	Ber.	C 83,65	H 5,77	N 6,73
	Gef.	„ 83,15, 83,72	„ 5,91, 5,96	„ 6,77, 6,75.

[1]) B. 58, 1522 u. 1524 (1925). [2]) B. 58, 1522 u. 1524 (1925).

Digitized by Google

Das Amin schmilzt nach Sintern bei 219—220° ohne Zersetzung. Es ist in Chloroform leicht, in Äther schwer löslich. Mit 5 n-HCl bleibt das Amin unverändert. Nur wenig löst sich, wohl als Salz, und fällt mit Ammoniak. Erst viel 12 n-HCl löst und Verwässern gibt klare Flüssigkeit.

3-Benzyl-3,2-(o-benzylen)-2-benzoyl-amino-1-benzoyl-indolin.

0,3 g Amin $C_{29}H_{24}ON_2$ erhitzte man mit 2 g Benzoesäureanhydrid und 0,1 g Natriumbenzoat 4 Stunden auf 100—140°, verdünnte mit Äther und wusch die Fällung mit Wasser aus. Aus 10 ccm heißem Eisessig fielen 0,2 g (+ 0,1 g) kurze rechtwinklige Prismen vom Schmelzp. 255—258°.

$C_{36}H_{28}O_2N_2$ (520)	Ber.	C 83,08	H 5,38	N 5,38
	Gef.	„ 83,03, 83,28	„ 5,69, 5,56	„ 5,64, 5,61.

3-Benzyl-3,2-(o-benzylen)-2-O-1-phtaloyl-2-indolinol.

Eine bessere Ausbeute an diesem Körper[1]), 30 Proc. der berechneten, lieferte vierstündiges Erhitzen von 1 g Base mit 6 g Phtalsäureanhydrid im Rohr auf 160°. Aufnehmen in Äther und längeres Durchschütteln mit n-Lauge gab 1 g bräunlichen, in beiden Mitteln unlöslichen Stoff, der durch einen amorphen grünlichen stark verunreinigt war. Man entfernte ihn durch kaltes Aceton und löste den Rest aus Eisessig mit Tierkohle zu 0,45 g (ber. 1,5 g) glänzenden Täfelchen vom Schmelzp. 256—258° um.

3-Benzyl-3,2-(o-benzylen)-indolenin-jodmethylat.

0,5 g Base $C_{22}H_{17}N$[2]) hielt man mit 1 g Jodmethyl und 3 ccm Methylalkohol $1^1/_2$ Stunden im Rohre bei 100°. Das Produkt krystallisierte aus Aceton in Drusen, aus Methylalkohol–Äther in Prismen vom Schmelzp. 165—168° (unter Zersetzung).

$C_{23}H_{20}NJ$ (437) Ber. J 29,06 Gef. J 28,62.

Das Salz ist in Methanol sehr leicht löslich, ziemlich leicht in warmem Aceton.

Die Ausbeute war nur 40 Proc. d. Th.; längeres Erhitzen erzeugte ein in Aceton kaum lösliches amorphes Produkt.

3-Benzyl-3,2-(o-benzylen)-1-methyl-2-indolinol.

0,4 g Jodid schüttelte man in 10 ccm Aceton mit 0,15 g Silbercarbonat 1 Stunde. Durch Filtrieren, Verdampfen und Anreiben mit

[1]) B. 58, 1526 (1925).

Digitized by Google

Petroläther gewann man Krystalle. Durch Umlösen aus diesem Mittel erhielt man 0,12 g schiefe Prismen vom Schmelzp. 147—148°.

Kein Verlust bei 78° und 15 mm.

$C_{23}H_{21}ON$ (327)	Ber.	C 84,40	H 6,42	N 4,28
	Gef.	„ 84,19	„ 6,60	„ 4,06.

3-Benzyl-3,2-(o-benzylen)-indolin-2-sulfosaures Natrium.

1 g Hydrochlorid $C_{22}H_{17}N.HCl$[1]) erhitzte man in 20 ccm Alkohol mit 1 g Natriumsulfit in 10 g Wasser $^1/_2$ Stunde unter Einengen. Es fielen feine Nadeln, die man mit Eiswasser chlorfrei wusch und dann mit Äther behandelte. Dieser nahm etwa 0,1 g der freien Base $C_{22}H_{17}N$ auf und hinterließ 1,1—1,2 g eines Natriumsalzes (ber. 1,6 g). Man löste es aus 50-proc. Methanol zu farblosen, neutral reagierenden Nadeln oder dünnen Prismen um.

Lufttrocken verloren sie bei 20° (und 55°) und 15 mm 16,6 bis 15,6 Proc. Ber. $4H_2O$ 15,3 Proc.

$C_{22}H_{18}O_3NSNa$ (399).

Ber.	C 66,16	H 4,51	S 8,02	Na 5,76
Gef.	„ 65,92	„ 4,66	„ 8,15	„ 5,54.

Das Salz schmilzt bei 115—120° unter Aufschäumen. Es löst sich leicht in den Alkoholen und in Aceton, schwer in Wasser, Kochsalz fällt Nadeln. 5 n-HNO_3 gibt beim Erwärmen eine rote Lösung und ein rotes Harz; heiße verdünnte H_2SO_4 entwickelt Schwefeldioxyd. Äther zieht aus der ammoniakalischen Lösung des Salzes kein Indolenin aus.

3-Benzyl-3,2-(o-benzylen)-2-amino-indolin.

1 g Hydrochlorid von $C_{22}H_{17}N$ wurde mit 20 ccm Methanol-Ammoniak 4 Stunden im Rohr bei 100° gehalten. Wasser fällte einen amorphen Stoff, den man aus 6 Raumteilen Methanol zu 0,6 g prismatischen Nadeln umlöste.

Bei 75° (oder 100°) und 15 mm über P_2O_5 verloren sie 14,2 Proc. und 13,9 Proc. NH_3 und CH_4O, schmolzen dabei und erstarrten wieder.

Analyse der lufttrocknen Base:

$C_{22}H_{20}N_2 + CH_4O$ (344).

Ber.	C 80,23	H 6,98	N 8,14	CH_4O 9,3	$CH_4O + NH_3$ 14,24	
Gef.	„ 80,20	„ 6,96	„ 8,05	„ 9,0*)	„	14,2, 13,9.

*) Nach Zeisel.

Die Base schmilzt nach Sintern bei 110—115° unter Aufschäumen, auch durch NH_3-Gas. Die Schmelze gab aus Petroläther die Krystalle der Base $C_{22}H_{17}N$ vom Schmelzp. 124°. Aus wenig Äther fällt der

[1]) B. 58, 1526 (1925).

Digitized by Google

Stoff in feinen Nadeln, ebenso aus Petroläther. Diese sintern schon von 90° an und schmelzen bei 100—105° (unter Zersetzung). Chlorwasserstoff schied aus der kalten Chloroformlösung der Base sofort Salmiak ab; in Lösung blieb das Salz von $C_{22}H_{17}N$. Pikrinsäure wirkte ähnlich.

Indolenin $C_{22}H_{17}N$ *und Hydrazin.*

Man erhitzte 1 g Hydrochlorid mit 10 ccm Methanol und 2,5 ccm Hydrazinhydrat im Rohr 2 Stunden auf 100°. Die durch Wasser gefällte, in Äther damit öfters ausgewaschene Base krystallisierte nicht. Durch fraktioniertes Fällen mit ätherischer Pikrinsäure gewann man das Pikrat des Hydrazins, dessen flache Nadeln aus Methanol nach Sintern bei 185—188° schmolzen (N-Analyse) und etwa doppelt soviel Täfelchen vom Schmelzp. 165—168°, die das Pikrat der Base $C_{22}H_{17}N$ vorstellten.

Das vermutliche Produkt $C_{22}H_{21}N_3$ wurde also durch die Pikrinsäure wieder rückwärts gespalten, ähnlich wie der Phenylhydrazinokörper $C_{28}H_{25}N_3$ in Chloroform bei 0° mit Chlorwasserstoff sofort salzsaures Phenylhydrazin und lösliches Salz der Base $C_{22}H_{17}N$ gibt.

3-Benzyl-3,2-(o-benzylen)-indolin.

Man kochte 1 g Indoleninsalz[1]) in 20 ccm Alkohol und 10 ccm 12 n Salzsäure mit Zinkamalgam. Die farblos gewordene Lösung versetzte man mit Ammoniak und Äther. Dessen Rückstand gab beim Anreiben mit Alkohol 0,7 g Krystalle, statt 0,9 g. Man löste sie aus 10 Raumteilen Alkohol zu weichen domatischen Prismen oder Tafeln vom Schmelzp. 85—86° um. Auf Ton getrocknet, verloren sie bei 20° und 15 mm nichts.

$C_{22}H_{19}N$ (297)	Ber.	C 88,89	H 6,40
	Gef.	„ 88,90	„ 6,51.

Die sechsseitigen länglichen Blättchen des *Pikrates* schmolzen bei 184°. Das *N-Acetylderivat*, das durch Kochen mit Anhydrid und Salz der Essigsäure bereitet wurde, krystallisierte mit Alkohol angerieben.

Die Menge von 90 Proc. der berechneten löste man aus 10 Raumteilen Alkohol zu harten, derben schief abgeschnittenen Prismen um, die nach Sintern bei 85—86° schmolzen, aber mit der freien Base eine Erniedrigung auf 65—75° gaben und im Gegensatz zu diesen bei 100° aufschäumten.

Sie verloren bei 100° und 15 mm 6 Proc. Ber. $1H_2O$ 5,04 Proc.

$C_{24}H_{21}ON$ (339)	Ber.	C 84,96	H 6,20
	Gef.	„ 85,02	„ 6,26.

[1]) B. 58, 1526 (1925).

Digitized by Google

3-Benzyl-3,2-(o-benzylen)-1-methyl-indolin.

Das Indolin $C_{22}H_{19}N$ reagierte mit ätherischem Diazomethan erst, als man 20 Proc. seiner Menge an Zinkchlorid in Äther zufügte. Das zunächst harzig bleibende Produkt fällte man als *Pikrat*. Dieses kann aus Methanol in harten schief vier- oder sechsseitigen Tafeln, die von 155° an sinterten und bei 166—170° smaragdgrün schmolzen, im Gemisch mit dem Pikrat des Indolins (Schmelzpunkt 184°), jedoch von 155—160° (unter Zersetzung) mit dem des Indolenins (166—168°) um 150°.

$C_{29}H_{24}O_7N_4$ (540)	Ber.	C 64,44	H 4,44	N 10,37
	Gef.	„ 64,21, 64,30	„ 4,56, 4,65	„ 10,39.

Aus dem reinen Pikrat und dann auch aus der rohen Base konnte das Methylderivat krystallisiert erhalten werden. Aus Petroläther gewann man ziemlich derbe Prismen vom Schmelzp. 81°. Die Mischung mit der Ausgangsbase ergab eine Depression auf 64—68°.

$C_{23}H_{21}N$ (311)	Ber.	C 88,75	H 6,76	N 4,50
	Gef.	„ 88,68	„ 6,75	„ 4,54.

3-Benzyl-2,3-(o-phenylen-äthyl)-indolenin (Va).

(Bearbeitet von Herbert Köhler†).

Man löste das bei 140° mit 4,4 g Phenylhydrazin und 2 g Natriumacetat aus 9,4 g β-Benzyltetralon[1]) ($^1/_{25}$ Mol.) bereitete, harzige Phenylhydrazon in 20 ccm Chloroform und kochte unter Schütteln mit 100 ccm 12 n-Salzsäure $^1/_2$ Stunde. Dann zog man zuerst mit Äther 2,35 g zurückgebildetes Keton aus, weiter mit Chloroform, das nach dem Kochen mit Tierkohle auf 15 ccm eingeengt und mit 15 ccm Äther versetzt wurde. Es schieden sich 7,5 g (ber. 13,8 g) Drusen tafeliger und polyedrischer Krystalle ab. Man löste sie ebenso um.

$C_{23}H_{19}N.HCl$ (345,5)	Ber.	C 79,88	H 5,79	N 4,05
	Gef.	„ 79,55	„ 6,00	„ 3,92, 4,0.

Das schwach grüngelbe Salz schmilzt bei 194—196° (unter Zersetzung).

Die *freie Base* blieb beim Verdunsten des ätherischen Auszuges der ammoniakalischen Lösung in klaren Krystallen zurück. Man löste sie aus Petroläther oder aus 10 Raumteilen Äther zu prismatischen Säulen mit Doma

[1]) B. 61, 145 (1928).

Digitized by Google

um. Sie schmelzen bei 104—106° und sind meist sehr leicht löslich.

$C_{23}H_{19}N$ (309)	Ber.	C 89,32	H 6,15	N 4,53
	Gef.	„ 89,15	„ 6,34	„ 4,56.

Das *Pikrat* bildet Polyeder (aus Methanol) vom Schmelzp. 180 bis 182° (unter Zersetzung).

Die Base lagerte weder Phenylhydrazin bei 130°, noch Essigsäure- oder Benzoesäureanhydrid bei 100° und 140° an. Man gewann die Base zu 80—100 Proc. frei oder als Salz zurück.

3-Benzyl-2,3-(o-phenylenäthyl)-indolin.[1])

Durch Reduktion des Indolenins mit Zinkamalgam und Salzsäure wurde eine zunächst harzige Base erhalten. Ihr *Pikrat* fiel aus absolutem Alkohol in derben schiefen Prismen und Körnern vom Schmelzp. 179—181°. Das Gemisch mit dem Pikrat der Ausgangsbase schmolz bei 160—162°.

$C_{29}H_{24}O_7N_4$ (540)	Ber.	C 64,44	H 4,44	N 10,37
	Gef.	„ 64,74	„ 4,49	„ 10,60.

Aus dem Salz gewann man die freie Base in derben Lanzetten vom Schmelzp. 84—86° mit Hilfe von Äther-Petroläther.

$C_{23}H_{21}N$ (311)	Ber.	C 88,75	H 6,76
	Gef.	„ 88,14	„ 6,78.

Di-phenäthyl-essigsäure und Amid.

Die zugehörige Malonsäure[2]) erhitzte man im Ölbade 15′ auf 200—210° und destillierte sie dann unter 15 mm bei 243—245° als gelbliche, dicke, fast geruchlose Flüssigkeit über, die nach längerem Stehen erstarrte. Man löste aus warmem Petroläther zu farblosen sechsseitigen Tafeln um, die bei 49—50° schmolzen und in organischen Mitteln sehr leicht löslich waren.

$C_{18}H_{20}O_2$ (268)	Ber.	C 80,60	H 7,46	
	Gef.	„ 80,45, 80,28	„ 7,39, 7,57.	

Der bei der Reinigung des Phenäthyl-tetralons (vgl. unten) anfallende, in Wasser unlösliche Anteil wurde aus 20 Raumteilen Benzol zu feinen Nadeln umgelöst, die bei 164—165° schmolzen und sich in Alkohol leicht, in Äther sehr schwer lösten.

$C_{18}H_{21}ON$ (267)	Ber.	C 80,90	H 7,87	N 5,24
	Gef.	„ 80,93	„ 7,95	„ 5,34.

[1]) Versuch von Arnold Heller. [2]) B. 57, 1211 (1924).

Digitized by Google

β-Phenäthyl-tetralon.

Unter Verarbeitung von 18,7 g Di-phenäthyl-malonsäure wurde mit 10,1 g Phosphorpentachlorid ($^4/_5$ Mol.) nach der Vorschrift[1]) das Ringketon dargestellt. Unter 12 mm gingen bei 225—235° 13,8 g über und nach der Reinigung mit Ammoniak 12,2—12,5 g bei 232—234° (ber. 15 g).

$C_{18}H_{18}O$ (250)	Ber.	C 86,40	H 7,20
	Gef.	„ 86,16	„ 7,45.

Das gelbliche Öl ist in organischen Mitteln leicht löslich; es riecht stärker als das Benzylhydrindon.

Das *Semicarbazon* fiel aus 10 Raumteilen Alkohol in prismatischen Nadeln vom Schmelzp. 166—167°.

$C_{19}H_{21}ON_3$	Ber.	C 74,27	H 6,84	N 13,68
	Gef.	„ 74,12	„ 6,90	„ 13,67.

Das *Phenylhydrazon* erhielt man nach siebenstündigem Erhitzen von 1 g Keton mit 5 g Phenylhydrazin auf 130°, Aufnehmen in Äther, Ausschütteln mit Essigsäure, Trocknen und Fällen mit Petroläther in länglichen sechsseitigen Tafeln: 0,8 g.

$C_{24}H_{24}N_2$ (340)	Ber.	C 84,71	H 7,06	N 8,24
	Gef.	„ 84,64, 84,78	„ 7,29, 7,17	„ 8,19.

Der gelbliche Stoff schmilzt von 97—103°; die länglich rechtwinkligen Tafeln aus 40 Teilen Methanol bei 98°. Der Körper verharzt allmählich.

3-(β-Phenäthyl)-2,3-(o-phenylen-äthyl)-indolenin (V b).

Das Hydrazon aus 6,2 g Keton kochte man in 20 ccm Chloroform mit 150 ccm 12 n-Salzsäure im Kolben ohne Rückfluß unter Rütteln $^1/_2$ Stunde. Das entstandene Hydrochlorid zog man mit Chloroform aus, verdampfte und machte den Rückstand mit Äther krystallinisch: 5,1 g. Der Äther enthielt etwa 2 g rückgespaltenes Keton. Das Salz behandelte man in Chloroform mit Tierkohle, engte ein und fällte durch das gleiche Volumen Äther 4,4 g schwach grünlich gelbe sechsseitige Täfelchen vom Schmelzbereich 215—223° (unter Zersetzung) (ber. 8,9 g).

$C_{24}H_{21}N.HCl$ (359,5)	Ber.	C 80,11	H 6,12	N 3,89
	Gef.	„ 79,91	„ 6,01	„ 3,78.

Das Salz ist in Chloroform leicht löslich.

[1]) B. 61, 145 (1928).

Digitized by Google

Die *freie Base* gewann man mit Ammoniak und Chloroform nur als Harz, das in Äther leicht, in Petroläther ziemlich leicht löslich war.

Das gelbe *Pikrat* fiel bei der Darstellung in ätherischer Lösung sofort zu 80—85 Proc. rein und krystallinisch. Aus Alkohol kamen vier- oder sechsseitige derbe Täfelchen vom Schmelzp. 170—171°.

$C_{30}H_{24}O_7N_4$ (552)	Ber.	C 65,22	H 4,35	N 10,14
	Gef.	„ 65,15	„ 4,48	„ 10,14.

Die freie Base gab weder mit Phenylhydrazin bei 130° ein krystallisierbares Produkt, noch lagerte sie Essig- oder Benzoe-säureanhydrid bei 100° oder 140° an. Selbst nach zehnstündigem Erhitzen wurde die Base als Pikrat oder als Hydrochlorid zu mehr als 80 Proc. zurückgewonnen.

Die Chromoproteide der Rotalgen. I;

von *Rudolf Lemberg.*

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingelaufen am 8. Februar 1928.)

Von farbigen Eiweißstoffen hat bisher nur das Hämoglobin eine eingehendere chemische Bearbeitung gefunden, die durch die Arbeiten von W. Küster und H. Fischer zu einer nahezu vollständigen Aufklärung der prosthetischen Gruppe geführt hat. Dem Hämoglobin nahe verwandt sind wahrscheinlich eine Reihe von anderen Chromoproteiden, deren bekanntester Vertreter das kupferhaltige Hämocyanin ist. Die prosthetische Gruppe dieser Proteide ist chemisch durch den Porphyrinkern und das komplex an ihn gebundene Metall charakterisiert. Physiologisch sind diese Pigmente durch ihre respiratorischen Funktionen gekennzeichnet. Daneben existiert jedoch eine ganze Reihe von chemisch bisher ungenügend untersuchten Chromoproteiden, bei denen respiratorische Funktionen nicht anzunehmen sind, die kein komplex gebundenes Metall enthalten (oder bei denen es jedenfalls nicht gefunden wurde) und über deren prosthetische Gruppe wir noch nichts

Digitized by Google

wissen. Diese sehr negativen Angaben berechtigen noch nicht, von irgendeiner Gruppe zu sprechen, die man der Gruppe der hämoglobinverwandten Chromoproteide gegenüberstellen könnte. Es bestand also die Aufgabe, zu prüfen, ob nicht zum mindesten einige dieser Stoffe näher zusammen gehörten. Dazu war eine gründlichere chemische Untersuchung notwendig, die bisherigen Angaben der Literatur reichten nicht aus. Stellt man jedoch die noch sehr lückenhaften Ergebnisse der vorliegenden Arbeit über die Florideen-chromoproteide mit den noch lückenhafteren Literaturangaben auf dem betreffenden Gebiete zusammen, so ergeben sich eine ganze Reihe von Hinweisen einer näheren Verwandtschaft, die von besonderem physiologischen Interesse sind.

Die bisher am besten untersuchten Chromoproteide dieser Gruppe sind das Phycoerythrin und die Phycocyane[1]) der Rotalgen. Ihre Eiweißnatur wurde zuerst von H. Molisch[2]) erwiesen und in eingehender, gründlicher Untersuchung von H. Kylin[3]) bestätigt. Die Natur des Farbkomplexes aber ist noch völlig unbekannt. Die Angaben A. N. Danilovs[4]), der durch Fällung der wäßrigen Pigmentlösung mit heißen alkoholischen Säuren zum Teil krystallisierte „Farbkomponenten" erhalten haben wollte, konnte Z. Kitasato[5]) nicht bestätigen. Die Arbeit von Kitasato brachte jedoch in der Frage nach der Natur der Farbkomponenten, die er

---

[1]) Danilov nennt alle wasserlöslichen Pigmente (Hydrochrome) der Florideen, ob rot, ob blau, „Phycoerythrin", die der Cyanophyceen ebenso „Phycocyan". Es ist jedoch durchaus nicht erwiesen, daß die verschieden gefärbten Pigmente der einen Algenart miteinander chemisch näher verwandt sind als die gleichfarbigen der beiden verschiedenen Algenarten; das Gegenteil scheint mir der Fall zu sein. Ich halte daher an der sinngemäßeren Bezeichnung der roten Pigmente als Phycoerythrin, der blauen als Phycocyan fest. Vgl. dazu K. Boresch, Bio. Z. **119**, 184 (1921).

[2]) Bot.-Ztg. **52**, 177 (1894); **53**, 131 (1895).

[3]) H. **69**, 169 (1910); **76**, 369 (1912).

[4]) Bull. du Jard. bot. de St. Petersburg **16**, 357 (1916); **21**, 115 (1922); Bot. Zbl. 4, Heft 7/8 (1924).

[5]) Acta phytochimica II, 2, 75 (1925); C. 1925, II, 1284.

Digitized by Google

isolierte, ebenfalls keinen wesentlichen Fortschritt. An diese Pigmente schließt sich die ganze Reihe sehr ähnlicher roter und blauer Chromoproteide an, die aus Blau-, Rot- und einigen Grünalgen erhalten wurden.[1])

Aus den in der Brunstzeit (ebenso wie Fleisch und Haut) blaugefärbten Flossen des Crenilabrus pavo, eines Fisches der Adria, isolierte R. v. Zeyneck[2]) ein blaues Chromoproteid, das sich in einer ganzen Reihe von charakteristischen Eigenschaften ganz eng an die Algenpigmente anschließt. Die vorliegende Arbeit hat das Vorhandensein dieser Ähnlichkeit deutlich erwiesen. Es sind mit Pepsin spaltbare globulinartige Eiweißstoffe, die gegen Wasserstoffsuperoxyd wie gegen reduzierende Mittel weitgehend unempfindlich sind. Spuren von Säuren bewirken einen scharfen Farbumschlag. In der Asche ist kein Eisen enthalten, wohl aber Calcium. Beim Kochen mit Säuren entstehen blaugefärbte Lösungen, die bei fortgesetzten Erwärmen auf dem Wasserbade schwarz werden, indem die selektive Absorption ganz allmählich einer allgemeinen Platz macht. Dabei handelt es sich jedoch nicht um „Melanoide" oder um „Melanine", denn die schwarzblauen bis schwarzgrünen Pigmente sind amylalkohol- und alkohollöslich und geben mit starker Salpetersäure eine rote Farbe. Der von v. Zeyneck ausgesprochenen Annahme einer festeren Verknüpfung der Farbstoffkomponente mit einem Teile des Eiweißkomplexes liegt jedoch anscheinend ein Irrtum zugrunde. Es handelt sich wie beim Kathämoglobin nur um Adsorbate der Farbstoffkomponente an Eiweiß oder Eiweißabbauprodukte. Dem Crenilabrus-Blau nahe verwandt sind wohl die von Francis[3]) aus Odaxarten erhaltenen eiweißartigen Pigmente.

[1]) Vgl. die Literaturzusammenstellung bei H. Kylin, a. a. O. und F. Czapek, Biochemie der Pflanzen, 3. Aufl. 1, 599, 604 (1922); ferner K. Boresch, Ber. bot. Ges. 39, 93 (1921); Bio. Z. 119, 168 (1921); C. Sauvageau, C. r. Soc. biol. 64, 95 (1908); L. Bocat, ebenda. E. C. Theodoresco, C. r. 163, 62 (1916); Rév. Gén. bot. 32, 145 (1920); N. Wille, Ber. bot. Ges. 40, 188 (1922).

[2]) H. 34, 184 (1901); 36, 568 (1902); Monatsh. Chem. 34, 535 (1913).

[3]) Nature 13, 167 (1876).

Digitized by Google

Andere sicher hierher gehörende Chromoproteide fand M. Gräfin v. Linden[1]) in Pigmenten in Raupen und Puppen unserer heimischen Schmetterlingsfamilie der Vanessen (Füchse, Pfauenauge, Trauermantel), während wir nach ihrer Untersuchung die dunklen Pigmente der Flügelschuppen als Abbauprodukt dieser Chromoproteide aufzufassen haben. Rein sind diese Pigmente allerdings nicht isoliert worden. Sie sollen ferner respiratorische Bedeutung besitzen und Eisen enthalten, das beweisen aber die Versuche nicht eindeutig. Es wird später die Rede davon sein, daß zwischen den untersuchten Phycochromoproteiden und diesen Pigmenten eine ganz nahe Verwandtschaft anzunehmen ist, die in physiologischer und chemischer Beziehung wichtige Aufschlüsse verspricht.

Die übrigen ebenfalls wasserlöslichen, meist stark fluorescierenden, in organischen Lösungsmitteln außer Glycerin unlöslichen Pigmente, deren Eiweißcharakter feststeht oder anzunehmen ist, sind zu wenig untersucht, als daß man schon die Zugehörigkeit zu derselben Gruppe behaupten könnte. In Betracht kommen einige Bakterienpigmente, so ein grünfluorescierender, eiweißartiger Begleiter[2]) des Pyocyanins im Bacillus pyocyaneus, die Floridine Krukenbergs[3]), rote Pigmente von Spongien, sowie das Marennin[4]), der blaue Farbstoff einer Diatomee, welche die Grünfärbung von Austern hervorruft. Wahrscheinlich ist sie für das Cyanein (oder Zoocyanin)[5]) der Meduse Rhizostoma Cuvieri und verwandter Quallen. Zu denken wäre auch an den Sehpurpur. Vielleicht sind diese Chromoproteide unter tierischen Pigmenten noch häufiger anzutreffen, da man ihnen bisher sehr wenig Aufmerksam-

[1]) Arch. Physiol. 98, 1 (1903).

[2]) Hoffa, Münch. med. Wochenschr. 1891, Nr. 4.

[3]) C. Fr. W. Krukenberg, Vgl. physiol. Studien, II. Reihe, 3. Abt., S. 30, 36 (1882).

[4]) C. Sauvageau, C. r. Soc. biol. 62, 919 (1907); L. Bocat, ebenda S. 1073.

[5]) C. Fr. W. Krukenberg, Vgl. physiol. Studien, II. Reihe, 3. Abt., S. 62; 4. Abt. S. 172 (1882); R. v. Zeyneck, Monatsh. Chem. 34, 605 (1913) u. a.

Digitized by Google

keit geschenkt hat und ihre Isolierung oft nicht leicht sein dürfte.

Von allen genannten Stoffen ist das *Phycoerythrin* der Rotalgen das am leichtesten in größeren Mengen zugängliche und ich wandte mich daher seiner Bearbeitung zu. Die vorliegende Arbeit kann nur den Anspruch einer vorläufigen Veröffentlichung machen, denn das Ziel, die Aufklärung der chemischen Natur der chromophoren prosthetischen Gruppe ist noch nicht erreicht. Die Untersuchung steht erst in den Anfängen, über die im folgenden kurz berichtet werden soll. Was mich zu der Veröffentlichung schon jetzt veranlaßt, ist ein besonderer Grund: Zur Untersuchung der Geeignetheit des Ausgangsmaterials, dessen Beschaffung in den nötigen großen Mengen recht kostspielig ist, und auch zur raschen Bestimmung des Pigmentgehaltes von Lösungen — nur in ihnen sind diese Eiweißstoffe ja ohne Denaturierung haltbar — brauchte ich eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Phycoerythrin und Phycocyan. Eine gravimetrische Bestimmung, wie sie Kylin[1]) vorgenommen hat, erfordert jedesmal die vorherige Trennung dieser beiden in den Florideen enthaltenen Pigmente durch wiederholte fraktionierte Fällung mit Ammonsulfat und gibt doch nur angenäherte Werte, denn es ist kaum möglich, die Trennung völlig und doch quantitativ durchzuführen. Daher versuchte ich die Anwendung der *spektralphotometrischen Methode* und diese Arbeit ist nun abgeschlossen.

Ein solches Verfahren bietet in doppelter Hinsicht allgemeineres Interesse. Um überhaupt die Möglichkeit der Anwendung des spektralphotometrischen Verfahrens für die Bestimmung darzutun, mußte nachgewiesen werden, daß für die Phyco-chromoproteide das Beersche Gesetz Gültigkeit besitzt, wenigstens in bestimmtem Konzentrationsbereiche, d. h. daß $\varepsilon = 1/d \cdot \log I_0/I \sim c$ ist, wo I_0 die in eine Pigmentlösung eingestrahlte, I die hindurchgehende Lichtintensität bei Licht einer bestimmten Wellenlänge, c die Konzen-

[1]) H. 69, 232 (1910).

Digitized by Google

tration, zunächst nur in ein und derselben Lösung, d die durchstrahlte Schichtdicke in Zentimeter und ε den so bestimmten Extinktionkoeffizienten für eine bestimmte Wellenlänge bedeutet. Dazu war einmal notwendig, daß überhaupt einheitliche Pigmente zu erhalten waren. Danilov wollte ein wechselndes Intensitätsverhältnis der verschiedenen Absorptionsstreifen bei Phycoerythrin und Phycocyan der Florideen wahrgenommen haben und schloß daraus auf Uneinheitlichkeit der Pigmente. Seine Beobachtung entspricht jedoch nicht den Tatsachen. Es war die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes darüber hinaus zu erweisen, da es sich um kolloidale Lösungen handelt. Ferner konnte selbst wenn das Beersche Gesetz im engeren Sinne (bei einer bestimmten Pigmentlösung) galt, die Proportionalität zwischen ε und der gravimetrisch bestimmten Konzentration der Chromoproteide dann bei verschiedenen Lösungen nicht gewahrt sein, wenn der Chromophor-komplex entweder in wechselndem Mengenverhältnis an Eiweiß nur adsorbiert war, oder aber wenn er zwar chemisch eingebaut war, sich aber in einem Eiweißkomplex wechselnder Molekulargröße befand. Für das Hämoglobin haben nun in zahlreichen Arbeiten G. Hüfner, ferner E. E. Butterfield[1]), B. v. Reinbold[2]), P. Hári[3]) und andere Forscher die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes und die Konstanz des Absorptionsverhältnisses ($A = c/\varepsilon$) erwiesen. Diese Ergebnisse sind neuerdings von V. Zilzer[4]), wie ich glaube, mit Unrecht bestritten worden. Es handelt sich aber bei den Algenpigmenten um globulinartige Eiweißstoffe mit ihren für typisch kolloidal angesehenen Eigenschaften und einer nach den Messungen der Sedimentationsgeschwindigkeit durch The Svedberg[5]) hohen Molgröße von 100000 für Phycocyan, 200000 für Phycoerythrin, so daß Schwankungen im Molekulargewicht im Bereich der Möglichkeit lagen. Lubi-

[1]) H. **62**, 173 (1909); **79**, 489 (1912). [2]) H. **85**, 250 (1913).
[3]) Bio. Z. **82**, 229 (1917); **95**, 266 (1919); **103**, 271 (1920).
[4]) Bio. Z. **179**, 348 (1926).
[5]) C. **1927**, II, 1736; Z. physik. Ch. **121**, 65 (1926); **127**, 51 (1927).

Digitized by Google

menko[1]) berichtete schon über die Ergebnisse einer quantitativen spektralphotometrischen Bestimmung von Phycoerythrin in Rotalgen, aber die Arbeit enthält keine Angaben über die Prüfung der obigen Voraussetzungen, die Isolierung des Reinpigments und die Berücksichtigung des Phycocyans.

Meine Untersuchung ergibt nun, daß bei den Algenpigmenten das Beersche Gesetz jedenfalls für die zur Untersuchung gelangten verdünnten Lösungen (0,0005 bis 0,01 Proc.) Gültigkeit besitzt und daß das Absorptionsverhältnis $A = c/\varepsilon$ für eine bestimmte Wellenlänge eine charakteristische[2]) Konstante des Chromoproteids ist. Da das Absorptionsverhältnis sowohl für verschiedene Reinlösungen des Pigments aus ein und derselben Alge, wie bei Pigmentlösungen aus verschiedenen Algen gleich gefunden wird, so ergibt sich, daß eine Bindung der prosthetischen Gruppe in bestimmtem Verhältnis an Eiweiß stets der gleichen Molekulargröße vorliegt.

Fernerhin hat eine bequeme und mit sehr geringen Algenmengen ausführbare quantitativen Bestimmungsmethode der Chromoproteide biologischen Wert für die Frage der Theorie der „komplementären chromatischen Adaptation" Engelmann-Gaidukovs.[3]) Es läßt sich nun der Pigmentgehalt der Meeresalgen und seine Abhängigkeit von verschiedenen Faktoren, so von Lichtintensität und -farbe genau untersuchen, insbesondere aber die Pigmentumwandlungen (oder besser Verschiebungen des Mengenverhältnisses von Phycoerythrin und Phycocyan), die beim Bestrahlen mit Licht verschiedener Wellenlänge bei einigen Algensorten ein-

[1]) C. r. 181, 730 (1925).

[2]) Daß A für die verschiedenen Apparate verschiedene Werte besitzt, steht nicht damit im Widerspruch, da es sich nur um die Hineinmultiplikation eines für verschiedene Apparate verschiedenen Meßfehlers handelt. Daß genaue Apparate auch genau übereinstimmen, hat P. Hári erwiesen [Bio. Z. 95, 266 (1912)].

[3]) Lit.-Zitate über die Theorie der kompl. chromat. Adaptation vgl. Kostytschew, Lehrb. d. Pflanzen-Physiol. 1, 122 (1926); Czapek, Biochem. d. Pflanzen, 3. Aufl., 1, 597 (1922), sowie die im folgenden zitierten Arbeiten.

Digitized by Google

treten.[1]) Für diesen Fall würde die Übertragung des Verfahrens allerdings die einmalige Reindarstellung der mit den Florideenpigmenten nach Boresch nicht identischen[2]) Pigmente dieser Cyanophyceen voraussetzen. Bei der Alge Ceramium rubrum habe ich eine Untersuchung der Abhängigkeit der Pigmentmengen von der Jahreszeit unternommen, die fortgesetzt wird. Die bisherigen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß im Frühjahr der Gesamtpigmentgehalt der Alge auf etwa die Hälfte zurückgeht, was auch Kylin fand, während das Verhältnis zwischen Phycoerythrin und Phycocyan sich zugunsten des letzteren verschiebt. Ist das erstere zur Not als Ausbleichung des Pigments zu erklären, so ist das beim letzteren bestimmt nicht der Fall, denn Phycocyan ist lichtempfindlicher und der Gehalt an Phycocyan nimmt zu oder bleibt doch wenigstens gleich. Dadurch wird eine Abhängigkeit der Pigmentbildung von der Beleuchtungsintensität wahrscheinlich gemacht. Ceramium rubrum ist eine Alge der Brandungszone. Diese Algen sind für die Untersuchung deshalb geeignet, weil sie über größeren Phycocyangehalt verfügen als die Algen der tieferen Zone und infolge des stärkeren Wechsels der Beleuchtungsverhältnisse sich diesen rascher anpassen dürften.

Am Kampfe um die Theorie der komplementären chromatischen Adaptation ist eine große Reihe von Forschern mit zahlreichen Arbeiten beteiligt. Diese sind zum Teil rein biologischer Natur, zum Teil untersuchen sie die Ausnutzbarkeit von Licht verschiedener Wellenlänge für die Assimilation bei grünen und roten oder chromatisch adaptierten Algen. Zwei Ansichten standen sich gegenüber, auf der einen Seite die Oltmanns', Bertholds, Sauvageaus[3]) und anderer Forscher, die den entscheidenden

---

[1]) N. Gaidukov, Abh. d. königl. preuß. Akad. d. Wiss. (1902); K. Boresch, Arch. f. Protisten-Kunde 44, 1 (1921); Bio. Z. 119, 167 (1921); Ber. bot. Ges. 37, 25 (1919); R. Harder, Ber. bot. Ges. 40, 26 (1922); Z. f. Bot. 15, 305 (1923).

[2]) Vgl. aber C. Sauvageau, a. a. O.; L. Bocat, a. a. O., N. Wille, a. a. O.

[3]) Berthold, Mitt. d. zool. Stat. Neapel 3, IV (1882); Fr. Olt-

Digitized by Google

Faktor für die Adaptation mehr oder weniger allein in der Lichtintensität suchen, auf der anderen erweisen neuere Arbeiten[1]) auch wieder den Einfluß der Wellenlänge. Die Umbildungen der Pigmente selbst hat nur Boresch, doch ebenfalls nicht quantitativ untersucht.

Ich möchte mich den Anschauungen R. Harders anschließen, der eine Vereinigung der beiden Standpunkte für durchaus möglich hält, und sie dahin ergänzen: Überall da, wo das von Chlorophyll absorbierbare Licht nicht in genügender Menge zur Verfügung steht, sei es, daß gerade die vom Chlorophyll absorbierbaren Strahlen stark geschwächt sind, sei es, daß die Lichtstärke an sich nicht ausreicht, oder daß beides statthatt, wie wohl in der Tiefe des Meeres, überall dort müssen die Chromoproteide als Sensibilatoren eingreifen, um der Alge die für die Assimilation nötige Energie zur Verfügung zu stellen. Sie werden grade von den gelbgrünen bis blaugrünen Strahlen, die das Chlorophyll schlecht absorbiert und die sie absorbieren, zur Fluorescenz angeregt, also in einen energiereicheren Zustand versetzt. Diese Energie kommt der Assimilation zugute, indem sie an das Chlorophyll übertragen wird, mit dem sich die Pigmente in unmittelbarer Berührung, vielleicht sogar in loser Bindung in den Chromatophoren zusammen befinden. Dabei wird Phycoerythrin, das am weitesten, von gelbgrün bis blaugrün (570—490 $\mu\mu$) kräftig absorbiert, überall da gebildet, wo das Defizit am größten ist, bei geringerem genügt Phycocyan, dessen Absorption das Orange (620—600 $\mu\mu$) und gelbgrüne Gebiet (bis 540 $\mu\mu$) umfaßt. Daß die roten Algen das grüne (nicht das blaue!) Licht besser zur Assimilation auszunutzen vermögen, kann durch die erwähnten Arbeiten als erwiesen gelten. Wir finden daher an den ungünstigsten Stellen überall nur Rotalgen, an günstigeren Rot- und Blaualgen. Die Adaptations-

manns, Jahrb. wiss. Bot. **23**, 349 (1892); C. Sauvageau, C. r. Soc. biol. **64**, 95 (1908).

[1]) R. Wurmser, C. r. **171**, 1231 (1921); K. Boresch, a. a. O.; R. Harder, a. a. O.; R. Gaetano, Publ. di Staz. zool. di Napoli **7**, 78 (1926).

Digitized by Google

fähigkeit scheint jedoch bei den verschiedenen Algenarten sehr verschieden zu sein. Sie ist aber, wie wir sahen, auch bei Florideen vorhanden, die stärkerem Wechsel der Beleuchtungsintensität am Standort unterworfen sind, wenn auch in weit geringerem Ausmaße. Eine wirklich „komplementäre" Adaptation scheint mir schon aus Gründen der Kompliziertheit der Spektren des Chlorophylls einerseits, der Chromoproteide andererseits unwahrscheinlich. Eine experimentelle Untersuchung, die nun die Pigmentumwandlungen selbst quantitativ erforscht und auch das Chlorophyll mit einbezieht, scheint mir der Mühe wert, fällt aber zu sehr aus dem Rahmen der chemischen Forschung heraus.

Die Darstellung und Trennung der Phycochromoproteide ging außer einigen durch die größere Menge der zu verarbeitenden Algenmasse bedingten Änderungen im wesentlichen nach der von H. Kylin angewandten und auch von Kitasato benutzten Methode vor sich. Die Pigmente werden durch fraktionierte Fällung mit Ammonsulfat voneinander und von Begleitstoffen getrennt. Als Ausgangsmaterial benutzte ich zunächst die Floridee Ceramium rubrum; der Staatlichen Biologischen Anstalt auf Helgoland bin ich für die stets bereitwillige Versorgung mit großen Mengen (bis 25 kg) frischer Algen zu Danke verpflichtet. Sie wurden in meerwasserfeuchtem Zustande befördert und kamen stets völlig frisch an. Später verwandte ich das von Kitasato untersuchte „Nori". Nori besteht aus einer Bangiacee, Porphyra tenera Kjelm., die in Japan in flachem Brackwasser auf künstlichen Hecken kultiviert wird und in getrocknetem Zustande, in dünne grünlichrotbraune Blättchen gepreßt, als eine beliebte Delikatesse auf den japanischen Markt kommt. Dieses Ausgangsmaterial ist an Pigmenten noch reicher als Ceramium und erlaubt eine von der Jahreszeit unabhängige Verarbeitung in beliebigen Mengen. Ein Nachteil ist nur, daß durch den reicheren Phycocyangehalt und die größere Löslichkeit des Noriphycocyans die Trennung der beiden Pigmente etwas erschwert ist. Die durch mehrfache fraktionierte Umfällung mit Ammonsulfat getrennten und gereinigten Chromoproteide

Digitized by Google

sind schön krystallisiert und ihre Lösungen bieten durch ihre intensive Farbe und auffallend starke Fluorescenz einen prächtigen Anblick. Die Absorption in den maximalen Gebieten übertrifft die von Hämoglobin um etwa das 10fache. Während das aus Nori erhaltene Phycoerythrin mit dem von Ceramium in jeder Beziehung völlig übereinstimmt[1]), zeigt das Nori-phycocyan zwar gleich optische Eigenschaften wie das Ceramium-phycocyan und verhält sich auch bei der Capillaranalyse im Gegensatze zu den Angaben Kitasatos ebenso, bildet aber neben der gleichen Krystallform eine andere, die häufiger beobachtet wird. Diese Form ist bedeutend leichter in neutralsalzhaltigem Wasser löslich. Die gleiche Verschiedenheit findet sich bekanntlich bei den Krystallen von Oxyhämoglobin sogar ein und derselben Tierart; auch hier stimmen optisches Verhalten, Gasbindungsvermögen und Eisengehalt überein (E. E. Butterfield). Überhaupt bestehen in bezug auf die Krystalleigenschaften große Ähnlichkeiten mit Hämoglobin. In allen anderen Eigenschaften aber weichen die Phycochromoproteide erheblich von diesem ab. In Löslichkeit und Fällbarkeit gleichen sie, wie Kylin bereits feststellte, den Globulinen. Ihren isoelektrischen Punkt, annähernd bestimmt durch das Fällungsoptimum, fand ich im sauren Gebiet bei $p_H = 4{,}0—4{,}4$ für Phycoerythrin. Phycoerythrin enthält, genügend gereinigt, kein Eisen und von Magnesium nur Spuren, dagegen etwa 0,25 Proc. *Calcium.* Vielleicht ist dieses ebenfalls nur als Gips adsorbiert. Möglich ist aber auch, daß die Chromoproteide, die sich in den Algen und Lösungen stets auf der alkalischen Seite des isoelektrischen Punktes befinden, als Calcium–Globulate vorliegen und auch im Donnanschen Gleichgewichte das Calcium bei der Dialyse nicht hergegeben wird. Das Äquivalentgewicht wäre danach etwa 8000. The Svedberg findet für das

[1]) Auch das von Kylin beschriebene, „nicht fluorescierende Phycoerythrin" aus Rhodomela subfusca ist nur durch braune Begleitpigmente stark verunreinigtes normales Florideen-phycoerythrin. Es gibt also in Florideen nur ein Phycoerythrin!

Digitized by Google

Molekulargewicht[1]) 200000, aber auch für Hämoglobin das 4fache des sich aus dem Eisen- und Schwefelgehalt, dem Gasbindevermögen und Bestimmungen des osmotischen Drucks gleich ergebenden Molekulargewichts und für Hämocyanin mit 0,38 Proc. Kupfer sogar mehr als eine Million.

Die aus den Algen erhaltenen Lösungen hatten ein p_H von 6—6,5. In den normalen Pigmentkrystallen liegen also Ammonium- oder Calciumverbindungen vor; daneben können die Proteide als solche durch Fällung am isoelektrischen Punkt krystallisiert erhalten werden, ob auch auf der sauren Seite zwischen $p_H = 4{,}0$ und 3,0, wo sich Phycoerythrin noch nicht verändert, wurde noch nicht untersucht. Bei einem p_H von 3 ist ein ziemlich scharfer Farbumschlag und Vernichtung der Fluorescenz zu bemerken. Dieser Vorgang ist jedoch nicht nur bei sofortigem Zurückstellen auf den Neutralpunkt reversibel, was schon Kylin beobachtete, sondern auch nach längerer Einwirkung von Säure erscheint beim Neutralisieren die Fluorescenz — merkwürdigerweise erst allmählich — wieder. Das hatte Kylin übersehen und daher den Grund für den Farbumschlag in einer irreversiblen Spaltung in Eiweiß und nicht fluorescierende Farbkomponente gesucht. Bei der Spaltung mit Pepsinsalzsäure ändert sich die Farbe nach dem durch die Säure bedingten Farbumschlage nicht mehr sichtbar; stellt man nun nach Isolierung die alkohollösliche Farbkomponente auf ein p_H von 6 zurück, so fluoresciert diese Lösung ebenfalls deutlich, wenn auch schwächer. Was also bisher als „rotviolette Farbkomponente“ beschrieben worden ist, ist deren salzsaures Salz. Daß zwischen dem isoelektrischen Punkt des Chromoproteids und dem Farbumschlage eine Zone ($p_H = 4$ bis $p_H = 3$) liegt, in der das Eiweiß zwar gelöst, aber nicht verfärbt ist, läßt darauf schließen, daß mit Säure zunächst Salzbildung an einer basischeren Gruppe

[1]) Anmerkung während der Korrektur: In der inzwischen erschienenen Arbeit von The Svedberg und N. B. Lewis [Journ. of Americ. Chem. Soc. 50, 525 (1928)] wird nun auch angenommen, daß die Teilchen, deren Größe gemessen wurde, Aggregate aus mehreren Molekülen sind.

Digitized by Google

des Eiweißes und erst bei $p_H = 3$ an dem schwächer basischen chromophoren Komplex stattfindet. Für die schwache Basizität des Chromophorkomplexes sprechen noch andere Gründe, so die Hydrolyse beim Schütteln der sauren amylalkoholischen Lösung mit Wasser. Das gleiche wie für die „rotviolette Komponente" gilt für die „blaue Komponente" Kitasatos, die aus der ersten durch intensivere Säureeinwirkung entsteht und die in neutraler Lösung weinrot gefärbt ist. Die erste Komponente (*A*) ist wasser- und alkohollöslich und hat amphoteren Charakter, die zweite ist in Wasser und Alkali unlöslich und eine Base. Komponente *A* diffundiert bereits durch Schleicher und Schüllsche Diffusionshülsen. Die Angaben Kitasatos über die Zusammensetzung der Farbkomponenten bedürfen schon deshalb der Nachprüfung, weil die Analysenzahlen nicht stimmen können. Die angegebenen Wasserstoffmengen übersteigen mehrfach das überhaupt theoretisch Mögliche. Die weitere Untersuchung ist zurzeit im Gange. Bisher kann nur mitgeteilt werden, daß die Komponente *A* deutlich die Urobilinreaktion gibt, was die Proteide nicht tun. In einigen Punkten weicht sie aber vom typischen „Urobilin" ab, mit dem sie viele charakteristische Eigenschaften gemein hat. Sie sei daher Phycobilin genannt.

Die gleiche Reaktion, die auf Pyrrolderivate schließen läßt, erhielt M. v. Linden mit dem Flügelschuppenpigmente der Vanessen, das demnach als Farbkomponente der Chromoproteide, die sich z. B. im Raupendarm finden, aufzufassen ist. Für diese Pigmente hat v. Linden auf physiologischem Wege Abstammung aus dem Chlorophyll der Raupennahrung erwiesen. Die Bildung aus Chlorophyll ist auch für die Algenpigmente wahrscheinlich. Wir hätten demnach, falls die Urobilinreaktion auf eine nähere Verwandtschaft hinweist, chemisch für das Chlorophyll einen dem Abbau des Hämoglobins in Urobilin verwandten Vorgang anzunehmen, nur daß hier nicht Eiweiß abgespalten, sondern gerade angelagert wird oder die schon vorhandenene lose Bindung[1])

[1]) N. Noack, Bio. Z. 183, 135 (1927); V. Lubimenko, C. r. 173, 365 (1921).

Digitized by Google

verfestigt wird. Im Zusammenhang damit sei auf die Beobachtung von Falta und Moegler[1]) verwiesen, die bei Störung der Leberfunktion sowohl durch Gallenfarbstoff-, wie durch Chlorophyllverfütterung Urobilinogenurie erhielten. Etwas Bestimmtes wird sich freilich erst aussagen lassen, wenn die präparativen Arbeiten, die im Gange sind, zu einem Ziele geführt haben.

Auch das Phycobilin verwandelte sich in der bei der Besprechung des v. Zeyneckschen Crenilabrus-Blau erwähnten Weise beim Erwärmen in starker Salzsäure auf dem Wasserbade in alkohollösliche, fast schwarze Pigmente; diese Reaktion ist also nicht etwa dem Eiweißanteil zuzuschreiben. Eine weitere, aussichtsreiche Art der Spaltung wurde im einfachen Kochen mit Wasser aufgefunden. Wird das koagulierte, abfiltrierte Chromoproteid mit Alkohol extrahiert, so gehen etwa 2,7 Proc. in Lösung. Diese ist violett und fluoresciert orangerot. Der so erhaltene Stoff ist in geringer Menge in Äther löslich und sehr unbeständig. Er wird zurzeit ebenfalls weiter untersucht.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die für diese Arbeit Geldmittel zur Verfügung stellte, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

Versuche.

Gewinnung der Pigmente aus den Algen.

Zur Darstellung der Phycochromoproteide im großen wurde das von Kylin angewandte Verfahren folgendermaßen modifiziert. Verarbeitet wurden bis zu 30 kg meerwasserfeuchtes Ceramium rubrum in einem Arbeitsgang:

Die Algen, die etwa 15 Proc. Trockensubstanz enthalten, werden nach oberflächlichem Auslesen mit der 1 ½—2fachen Menge destillierten Wasser gerade bedeckt und bleiben so in zugedeckten Töpfen 4 Wochen stehen. Am zweiten Tage wird etwas Toluol zugesetzt und stets auf das Vorhandensein eines Überschusses von Toluol geachtet. Nach der angegebenen Zeit wird die Hauptmenge der Algen herausgefischt und mit der Hand abgepreßt, dann die Pigmentlösung durch dünnes Nesseltuch koliert. Der dabei zurückbleibende Algenschlamm wird mit den

[1]) Klin. Wochenschr. 1, 1357.

Digitized by Google

oberflächlich abgepreßten Algen zusammen geknetet und so in ein derbes Nesseltuch eingeschlagen mit einer Handschraubenpresse vorsichtig ausgepreßt. Dann werden die Kuchen nochmals in etwa der halben Menge des anfänglich genommenen Wassers aufgeschlämmt und mit Toluol versetzt. Sie geben nach weiterem 14tägigen Stehen eine zweite geringere Pigmentausbeute. Die Pigmentlösung bleibt über Nacht stehen, wird vom Schlammbodensatz abgehebert und zentrifugiert. Die abzentrifugierte Lösung wird reichlich mit Toluol und dann nach und nach unter gutem Umrühren mit Ammonsulfat bis zu 40 Proc. der Sättigung (Hofmeister-Tabelle) versetzt. Man läßt dabei nach jedem der zwei ersten Drittel 1 Stunde Zeit zur langsamen Ausscheidung, da sonst ein schwer abzentrifugierbarer feiner Niederschlag erhalten wird. Toluol wird zugesetzt, um das abgeschiedene Pigment an die Oberfläche zu treiben. Die darunter befindliche Flüssigkeit ist fast klar und nur schwach rotbraun gefärbt. Sie wird durch ein Glasrohr abgesogen und entfernt; man kann so einen großen Teil des langwierigen Zentrifugierens sparen. Der Rest wird dann durch Zentrifugieren in Gestalt eines dicken, zähen, violetten Schlamms abgeschieden. Zuweilen ist die darüberstehende Flüssigkeit noch nicht ganz klar. Man läßt dann einige Tage stehen, bis sich das fein verteilte Pigment zu Boden gesetzt hat. Man kann jetzt die Hauptmenge der Flüssigkeit abhebern, der Rest wird zentrifugiert. Das so erhaltene Rohpigmentgemisch ist noch von Zellbestandteilen, Diatomeen und den braunen Begleitpigmenten stark verunreinigt.

Etwas anders gestaltet sich die Gewinnung aus dem feinblättrigen „Nori", das ich von der Firma G. Ono in Kobe, Japan, bezog.

6 kg der lufttrocknen Alge wurden mit 120 Liter destilliertem Wasser angesetzt und blieben ebenso wie Ceramium, doch nur 8 Tage stehen. Ein Kolieren der feinverteilten Algen ist zeitraubend und schwierig. Die Hauptmenge der Algen schwimmt oben auf der Lösung. Es wird daher durch diese Decke hindurch ein mit grobmaschigem Kupferdrahtnetz verschlossener, mit Bleiring beschwerter Trichter mit anhängendem Vakuumschlauch in die Lösung versenkt und die Lösung mit der Wasserstrahlpumpe in eine geräumige Flasche hineingesogen.

Dabei legen sich die Algenblättchen vor das Netz und die erhaltene Pigmentlösung ist fast klar; wenn die Geschwindigkeit des Durchlaufens nachläßt und auch Reinigen des Netzes keinen Erfolg mehr hat (ich erhielt so etwa 80 Liter), wird der zurückgebliebene Algenschlamm auf dünnem, sehr grobmaschigem Nesseltuch einige Tage unter Toluolzusatz abkoliert. Er wird wieder in der halben der anfänglichen Wassermenge aufgeschlämmt. Nach weiteren 8 Tagen wird diese zweite Extraktion wie die erste aufgearbeitet. Längeres Stehen ist bei Nori zu vermeiden, da die verschleimten Algenmassen dann nur schwer zu entfernen sind. Die Pigmentlösung kann ohne vorheriges Zentri-

Digitized by Google

fugieren sofort in der beschriebenen Weise mit Ammonsulfat gefällt werden. Die zweiten Extraktionen dienen im wesentlichen nur dazu, die Algen auszuwaschen.

Das braune Zentrifugat besitzt nur Endabsorption im kurzwelligen Teile des Spektrums.

Trennung und Reindarstellung der Pigmente.

Das Rohpigmentgemisch aus Ceramium befreit man am besten von den Verunreinigungen, wenn man zunächst mit einer zur Lösung nicht hinreichenden Menge Wasser (auf Pigment aus 30 kg etwa 1 Liter) durch längeres Verrühren aufschlämmt, 24 Stunden stehen läßt und dann kurz (5 Minuten) zentrifugiert. Dann enthält die ammonsulfathaltige rotbraune Lösung die Hauptmenge der braunen Pigmente und viel Schlamm neben relativ geringen Mengen von Phycoerythrin (Rohlösung 3). Sie bleibt zunächst mit Toluol versetzt stehen und wird später längere Zeit zentrifugiert, bei 30 Proc. der Sättigung mit Ammonsulfat gefällt und nochmals der beschriebenen Behandlung unterworfen. Das abzentrifugierte Pigmentgemisch wird in etwa 3 Liter Wasser aufgeschlämmt und bleibt 24 Stunden stehen. Beim Zentrifugieren erhält man nun eine rote, intensiv orange fluorescierende Lösung mit viel Phycoerythrin (Rohlösung 1), während ein großer Teil des Phycocyans, das im Wasser schwerer löslich ist, sich mit dem Schlamme abscheidet. Der blaugraue Niederschlag wird oberflächlich im Zentrifugenglase abgespült, mit soviel Wasser verrührt, daß sich alles Phycocyan löst und nach Stehen über Nacht zentrifugiert. Der nun erhaltene Niederschlag besteht nur aus grauem Zellschlamm, die Lösung ist blau, carminrot fluorescierend und sehr reich an Phycocyan (Rohlösung 2). Die Rohlösungen 1 und 2 werden so lange abzentrifugiert bis sich keine nennenswerten Schlammengen mehr abscheiden. Sie werden in der von Kylin beschriebenen Weise mit Ammonsulfat fraktioniert gefällt. Es wird zunächst Ammonsulfat bis 6 Proc. der Sättigung unter Rühren bis zur völligen Lösung zugefügt, dann immer weitere 3 Proc. Das Ammonsulfat, ebenso das zur ersten Fällung

Digitized by Google

angewandte, muß der sehr großen Säureempfindlichkeit der Pigmente wegen völlig säurefrei (Ammon. sulfur. puriss. von de Haën war es nicht!) und möglichst feinkrystallin sein (Merck). Es wird grob gepulvert und durch nicht zu feines Kupferdrahtnetz gesiebt, um rasche Lösung vor der Pigmentausscheidung zu gewährleisten. Die ersten Fällungen der Rohlösung 1 sind noch unreines, aber phycocyanfreies, krystallisiertes Phycoerythrin, die von Rohlösung 2 phycoerythrinfreies Phycocyan. Sie liefern in Wasser gelöst und zentrifugiert Roh-Phycoerythrin und Roh-Phycocyan, die nochmals mit Ammonsulfat puriss. und schließlich mehrmals mit Ammonsulfat de Haën pro analysi umgefällt werden. Dabei werden stets nur die gut krystallisierten Pigmentausfällungen in die nächsten Reinheitsgrade aufgenommen, während amorph ausfallende Fällungen den Rohpigmentlösungen wieder zugefügt werden. Die aus den Rohgemischlösungen 1 und 2 weiterhin bis zu 40 Proc. der Sättigung sich ausscheidenden krystallisierten oder amorphen Pigmentgemische werden nach ihrem Gehalt an rotem oder blauem Farbstoff gesondert gesammelt. Ein gutes Kennzeichen dafür ist Intensität und Farbe der Fluorescenz, die bei phycoerythrinreicheren Lösungen stärker und gelber ist, bei phycocyanreicheren schwächer und mehr braun, ferner bei krystallisierten Ausscheidungen der mikroskopische Befund. Die von Kylin und Kitasato benutzte Trennungsmethode der verschiedenen Lösungsgeschwindigkeit wurde nicht angewandt, sondern an ihrer Stelle die oben geschilderte der verschiedenen Löslichkeit. So gelingt allmählich eine fast quantitative Trennung der beiden Pigmente. Die Lösungen werden im Dunkeln in verschlossenen Flaschen mit Zusatz von wenigen Tropfen Toluol aufbewahrt. Je reiner die Lösungen sind, desto schwerer faulen sie und die reinsten Lösungen sind auch ohne Toluolzusatz wochenlang haltbar. Phycoerythrin bleibt völlig unverändert, Phycocyan scheidet jedoch mit oder ohne Toluol langsam eine sich allmählich stetig vergrößernde Menge von dunkelgrünen amorphen Flocken ab, so daß Phycocyanlösungen sich nicht ohne Verlust längere Zeit

Digitized by Google

aufbewahren lassen.[1]) Toluol bewirkt auch bei Phycoerythrin eine geringfügige Denaturierung und Ausflockung.

Die Aufarbeitung des Pigmentgemisches aus Nori ging ähnlich vor sich, nur ist hier die beschriebene Trennung der Hauptmengen der beiden Pigmente gleich zu Anfang nicht möglich und das Phycocyan ist infolge seiner größeren Löslichkeit schwerer phycoerythrinfrei zu erhalten.

Das spektralphotometrische Analysenverfahren.

Zunächst wurde an den Reinlösungen von Phycoerythrin und Phycocyan mit einem Vierordt-Krüssschen Doppelspaltspektralphotometer der Firma Heele die Lage der Maxima und Minima sowie die relativen Extinktionskoeffizienten gemessen und in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Kylin am König-Martens-Grünbaum-Spektralphotometer befunden. Es wurden nun für die Bestimmung der beiden Pigmente die Wellenlängen 615 und 565 $\mu\mu$ ausgewählt. Bei der ersteren absorbiert Phycoerythrin praktisch gar nicht, Phycocyan besitzt ein Maximum, bei der zweiten liegt das erste Maximum des Phycoerythrins, während Phycocyan bedeutend schwächer absorbiert. Es machte jedoch Schwierigkeiten, aus den Algen sofort ganz klare Lösungen zu erhalten. Um die recht geringen Trübungen, die nach Filtrieren und Zentrifugieren bei Pigmentlösungen stets zurückblieben, zu korrigieren, wurde daher bei einer dritten Wellenlänge im Rot, bei 652 $\mu\mu$, bei der Phycoerythrin nicht, Phycocyan wenig absorbiert, ebenso der Extinktionskoeffizient gemessen. Aus den drei gefundenen Extinktionskoeffizienten bei 652, 615 und 565 $\mu\mu$ ergibt sich dann aus 3 Gleichungen mit 3 Unbekannten der Extinktionskoeffizient für Phycocyan bei 615 und der von Phycoerythrin bei 565 $\mu\mu$. Die Korrektur für die Trübung ist theoretisch nicht einwandfrei, aber da es sich nur um geringe Trübungen und eine relativ geringfügige Korrektur, sowie um Messungen bei stets ziem-

[1]) Das erklärt die von K. Boresch beobachtete und richtig gedeutete Verfärbung violetter Algenpigmentmischlösungen nach Rot bei längerem Stehen.

Digitized by Google

lich ähnlicher Pigmentkonzentration und nur im langwelligeren Teile des Spektrums handelt, ist sie erlaubt. Es wurden nun die spezifischen Extinktionskoeffizienten (nach Hári die Extinktionskoeffizienten einer 0,1-proc. Lösung[1]) von beiden Pigmenten bei den drei gewählten Wellenlängen am König-Martens-Grünbaum (K.M.G.) genau durchgemessen und zwar unter den nachher beim Analysenverfahren angewandten Verhältnissen der ähnlichen Konzentration und gleichen Schichtdicke, Beleuchtung (kontinuierliches Licht) und Spaltöffnung. Dazu wurden verschiedene Pigment-Reinlösungen verwandt, deren Pigmentgehalt gravimetrisch durch Koagulation am isoelektrischen Punkt in Natriumacetat–Essigsäurepuffergemisch ermittelt worden war. Die zur spektralphotometrischen Messung notwendigen Verdünnungen wurden genau, mit ausgewogenen Pipetten und Maßkölbchen vorgenommen. Ferner wurde beim homogenen gelbgrünen ($\lambda = 546{,}1\ \mu\mu$) Licht der Quarzquecksilberlampe die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes und die Konstanz des spezifischen Extinktionskoeffizienten für Lösung verschiedener, gravimetrisch analysierter Reinlösungen beider Pigmente erwiesen. Für die ersten Analysen, die mit dem Doppelspaltapparat ausgeführt worden waren, wurden ebenfalls die spezifischen Extinktionskoeffizienten für Phycoerythrin bei 565 und für Phycocyan bei 615 $\mu\mu$ ermittelt; sie sind etwas kleiner als die am K.M.G. gemessenen. Im übrigen wurde die Gleichung, die auf der Messung der relativen Extinktionskoeffizienten am K.M.G. beruht, auch hier angewandt, da die Verhältnisse der Extinktionskoeffizienten an beiden Apparaten nicht erheblich voneinander abwichen. Es wurden schließlich aus den Standardlösungen Gemische bekannter Zusammensetzung von zwei verschiedenen bei Algen beobachteten Verhältnissen von Phycoerythrin zu Phycocyan hergestellt und spektralphotometrisch analysiert. Es zeigte sich, daß die

[1]) Ich ziehe die Angabe des spezifischen Extinktionskoeffizienten der des Absorptionsverhältnisses vor, da sie sinnfälliger ist und Zahlen angenehmerer Größenordnung liefert.

Digitized by Google

Analyse gute Resultate gibt. Die Fehler betragen höchstens ± 5 Proc. der Pigmentmenge. Nur wenn wenig Phycocyan vorhanden ist, werden etwas zu geringe Mengen Phycocyan gefunden und der Fehler ist größer.

Zur Analyse der Algen wird ein Teil zur Trocken- und Aschebestimmung angesetzt, ein anderer gewogen und mit gemessenen Mengen Wasser versetzt. Nach einer je nach der Algensorte verschiedenen Zeit ist die Extraktion beendet. Dann wird ein Teil abfiltriert, abzentrifugiert, auf stets annähernd die gleiche Konzentration verdünnt und spektralphotometrisch untersucht. Aus der so ermittelten Konzentration der Lösung, ihrem Volumen und der extrahierten Algenmenge ergibt sich die Konzentration beider Pigmente in den Algen, die noch auf aschenfreie Trockensubstanz umgerechnet wird.

Absorptionskurven von Phycoerythrin und Phycocyan.

Ich benutzte zu diesen Messungen ein Vierordt-Krüsssches Doppelspaltphotometer der Firma Heele. Als Beleuchtungsquelle diente eine horizontal stehende Mattglasglühbirne, die mit einem geschwärzten Metallkonus abgeblendet war. Sie bestrahlte die Kollimatorlinse des Spektralphotometers aus einer Entfernung von 10 cm. Das Seitenlicht wurde durch einen schwarzen Schirm abgeblendet, durch den das Kollimatorrohr gerade hindurchging. Das durch ein Zwillingsprisma in 2 Strahlengänge geteilte Licht ging dann durch 2 Dezimeterröhren, deren eine die Lösung, deren andere Wasser enthielt. Von den mit Mikrometerschraube verstellbaren Spaltöffnungen wurde die obere für die Pigmentlösung stets gleich gelassen (30 Skalenteile, etwa 0,1 mm), während der untere Spalt für das durch Wasser hindurchgegangene Licht verengert wurde. Die Okularblende ließ Licht innerhalb etwa 4 $\mu\mu$ bei 600, von 2 $\mu\mu$ bei 490 $\mu\mu$ hindurch. Die Konzentration der Farblösung war so gewählt, daß $^4/_5$—$^9/_{10}$ der Lichtintensität absorbiert wurde. Die Verteilung der Lichtmenge durch das Zwillingsprisma war nicht gleichmäßig. Es wurde daher vor jedem Versuche in beide Röhren Wasser gefüllt und der Korrekturfaktor bestimmt. War dann z. B. die untere Öffnung nicht 30, sondern 45 Skalenteile, so wurde diese Zahl bei Angabe des Spaltverhältnisses eingesetzt. Das Verfahren ist recht roh, es stand mir jedoch zunächst kein anderer Apparat zur Verfügung, und der Vergleich mit den von Kylin am K.M.G. ermittelten relativen Extinktionskoeffizienten und den von mir später an demselben Apparate ermittelten spezifischen

Digitized by Google

Extinktionskoeffizienten ($\varepsilon_{sp.}$) bei den für die Analyse gewählten Wellenlängen zeigt eine genügende Übereinstimmung. Das Verfahren stellt an das Auge und die Selbstkontrolle des Beobachters freilich größere Ansprüche. Geeicht wurde der Apparat mit der roten Lithium-, der Natriumdoppellinie und der Thalliumlinie, sowie den gelben, der gelbgrünen, blauen und den violetten Linien der Quecksilberlampe. Die Eichpunkte wurden auf dem Hartmannschen Dispersionsnetzpapier der Firma Schleicher und Schüll eingetragen. Sie lagen nicht völlig auf einer Geraden, die Kurve ist aber viel weniger gekrümmt als auf Millimeterpapier und ganz besonders in dem für die spätere Analyse wichtigen Gebiete von 650—550 $\mu\mu$ annähernd gerade. Es wurde daher von einem Eichen an weiteren Linien abgesehen. Bei Deckung des Fadenkreuzes mit der dunklen Mitte der Natriumdoppellinie stand die Mikrometertrommel des Okularrohres auf 490. Auf diesen Fixpunkt wurde vor Beginn jeder Messung neu eingestellt, am Anfang hatte er sich meist ein wenig verschoben, später blieb er konstant. Bei Phycoerythrin besaß eine Lösung von 0,001—0,002 Proc. die geeignete Konzentration.

Phycoerythrin.

Wellenlänge $\mu\mu$	Relatives ε Vierordt	Relat. ε nach Kylin bei 540 $\mu\mu$ = 120 gesetzt	Relat. ε, K.M.G. ε (540 $\mu\mu$) = 120
587	69	79,5	—
578	—	—	70
575	79	81	—
571	127	120	—
569	135,5	—	—
565	137,5	137	146
563	137	126	—
559	132	119	—
555	105	112	—
550	105	110	115
546	105	116	119
542	114	119	—
540	120	120	120
535	116	119	—
532	102	117	—
524	96	100	—
512	—	79,5	—
501	90	99,5	—
495	105	93	—
493	91	—	—
490	83	—	—

Digitized by Google

Es muß beim Vergleich berücksichtigt werden, daß die angegebenen Wellenlängen sich als Mittelwerte von verschieden weiten Bereichen ergeben und ferner zum Vergleich etwas abweichende Wellenlängen unter ein und derselben aufgeführt wurden.

Phycoerythrin besitzt also eine im Orange steilbeginnende Bande mit stärkstem Maximum bei etwa 565 $\mu\mu$, ein flaches Minimum bei etwa 550 und ein zweites flaches, aber an Stärke dem ersten wenig nachstehendes Maximum bei etwa 540 $\mu\mu$. Darauf folgt ein ausgeprägteres Minimum bei etwa 511 und darauf die dritte deutliche, aber schwächste Bande mit Maximum bei etwa 495 $\mu\mu$. Kylin findet das erste Minimum etwas weiter nach Rot (557—553 $\mu\mu$), sonst aber dieselbe Lage der Banden. Die Messung des zweiten Maximums bei 526 $\mu\mu$ durch Kitasato ist unrichtig. Für Nori-phycoerythrin maß ich an Vierordt:

$$\varepsilon_{565} : \varepsilon_{550} : \varepsilon_{540} : \varepsilon_{495} = 135 : 117 : 120 : 98.$$

Phycocyan.

Wellenlänge $\mu\mu$	Relatives ε Vierordt	Kylin am K.M.G. ε bei 550 $\mu\mu$ = 132 gesetzt	K.M.G. $\varepsilon(550) = 132$
652	39	39,5	21,5
638	79	85,5	—
633	117	119	—
627	150	153	—
621	178	175	—
615	192	181	206
610	166	174	—
600	124	151	—
590	97	128	—
583	87	110	—
580	90	103,5	—
566	106	106	110
562	115	112	—
555	126	128	—
550	132	132	132
543	117	121	—
540	110	108	115
530	89	—	—
520	75	—	—
513	62	—	—
495	39	—	—

Digitized by Google

Hier ist also einmal eine erheblichere Abweichung bei 615 $\mu\mu$ bemerkbar, wo die Messung am K.M.G. mir aber sogar eine noch höhere Zahl gibt. Ferner aber weichen die Werte zwischen 600 und 580 $\mu\mu$ von denen von Kylin ab. Kylin findet das Minimum bei 573, ich bei 583 $\mu\mu$. Die Maxima liegen im Einklang mit Kylin bei etwa 615 und 550 $\mu\mu$.

Gewichtsanalytische Bestimmung der Standardlösungen.

Zu Standardlösungen wurden Reinpigmente verwandt, die durch mindestens sechsmaliges Umfällen der Pigmentrohlösungen, zuletzt mit Ammoniumsulfat pro analysi (de Haën) in beschriebener Weise erhalten worden waren. Die Molischreaktion war bereits nach dem zweiten Ausfällen im Filtrat negativ; nach dem vierten Ausfällen mit analysenreinem Ammonsulfat löste sich das Pigment klar in Wasser und gab beim Zentrifugieren keinen Niederschlag mehr. Aus diesen Lösungen fiel bei fraktioniertem Fällen mit Ammonsulfat die Hauptmenge gut krystallisiert von etwa 6—18 Proc. der Sättigung, der geringe amorphe bis 40 Proc. der Sättigung ausfallende Rest wurde nicht verwandt. Phycocyan war sogar bei 12—15 Proc. der Sättigung schon fast völlig ausgeschieden. Die Lösungen wurden vor der Analyse nochmals zentrifugiert und filtriert.

5 ccm dieser Lösung wurden nun mit 10 ccm eines $^n/_{10}$-Natriumacetat–Essigsäure–Puffergemisches vom $p_H = 4{,}13$ (bzw. 4,4 für Phycocyan) versetzt. Schon in der Kälte beginnt bald eine Ausfällung. Wird nun aufgekocht, so scheidet sich das Pigment in festen Flocken ab. Es wird heiß durch einen gewogenen porösen Glasfiltertiegel abgesogen, mit heißem Wasser gründlich gewaschen und ohne Waschen mit Alkohol bei 110° im Trockenschranke getrocknet.

Kocht man die Lösung ohne Zusatz (p_H etwa 6), so tritt ebenso wie beim Kochen einer $^n/_{10}$-essigsauren Lösung keine quantitative Fällung ein, die Filtrate sind stets gefärbt. Nach der obigen Methode werden jedoch farblose Filtrate erhalten, wobei neben der schwach sauren Reaktion (isoelektrischer Punkt) sicherlich das Acetat-ion die Fällung begünstigt.

Die stärksten erhaltenen Lösungen enthielten etwa 3,5 Proc. Phycoerythrin und 1 Proc. Phycocyan.

Digitized by Google

Die Prüfung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes und Bestimmung der spezifischen Extinktionskoeffizienten.

Der benütze Apparat war ein König-Martens-Grünbaum-Spektralphotometer der Fa. Schmidt und Haensch. Er wurde auf die schon beim Doppelspaltphotometer beschriebene Weise geeicht. Hier war die auf das Dispersionsnetz aufgetragene Kurve fast völlig eine Gerade, die nur im Blaugrün einen schwachen Knick zeigte. Als starke Lichtquelle diente mir eine selbsttätig sich regulierende Bogenlampe mit Kondensor. Das Licht ging, um Erwärmung zu vermeiden, vor der Beleuchtungsmattscheibe durch eine dicke Kuvette mit Wasser. Die ganze Beleuchtungsvorrichtung stand in einem gut abgeblendeten Abzug. Später verwandte ich eine Zeiss'sche Punktlichtlampe für Gleichstrom. Die Messung mit der Bogenlampe war durch die etwas schwankende Beleuchtungsstärke erschwert, doch ergaben sich dieselben Resultate. Die Kollimatorspaltbreite betrug, sofern nicht mit homogenem Licht der Quarzquecksilberlampe gearbeitet wurde, 0,1 mm, die Okularspaltbreite war nicht zu messen, ich schätze sie auf 0,2 bis 0,3 mm. Beide ließen Licht von 5 $\mu\mu$ Verschiedenheit im Rot (652 $\mu\mu$) und 2 $\mu\mu$ Verschiedenheit der Wellenlänge im Grün (565 $\mu\mu$) hindurch. Unter denselben Bedingungen wurden später die Analysen durchgeführt. Die Lösungen wurden im 5 cm- oder im 12 cm-Rohre untersucht. Die Messung ging bei stets unveränderter Apparateinstellung, Justierung und Stellung der Lichtquelle vor sich, ohne Unterbrechung innerhalb der Messung. Jeder Winkel wurde in der bekannten Weise durch 12 Ablesungen, je 3 in 4 Quadranten ermittelt, jedoch wurden zunächst nur zwei Quadranten durchmessen, dann die Rohre umgetauscht, nun in allen 4 Quadranten und schließlich nach erneutem Vertauschen in den noch fehlenden beiden Quadranten gemessen. So kommt ein eventueller Ermüdungsfehler nicht so stark zur Geltung.

Besondere Sorgfalt wurde beim Herstellen der starken Verdünnungen der Standardlösung für die spektralphotometrische Untersuchung angewandt. Pipetten und Maßkölbchen waren genau ausgewogen. Zur Prüfung auf Gültigkeit des Beerschen Gesetzes wurde das homogene gelbgrüne Licht der Quarzquecksilberlampe (546,1 $\mu\mu$) angewandt. Dabei war die Konzentration des Phycoerythrins in der

Konzentration der Phycoerythrinlösung %	Schichtdicke cm	ε_{546}	$\varepsilon_{sp.}$
0,0074	5	2,558	6,92
0,00149	5	0,508	6,82
0,000745	12	0,625	6,98

Digitized by Google

Standardlösung in der geschilderten Weise gravimetrisch ermittelt und die angegebene Konzentration durch Verdünnung hergestellt worden. Die Abweichungen liegen, wie die Tabelle S. 69 zeigt, innerhalb der Fehlergrenzen.

Die spezifischem Extinktionskoeffizienten ($\varepsilon_{sp.}$) bei den für die Analyse gewählten Wellenlängen 652, 615 und 565 und ferner für 550 und 540 $\mu\mu$ wurden nun für Phycocyan und Phycoerythrin bei kontinuierlichem Lichte gemessen. Die so gefundenen Extinktionskoeffizienten sind niedriger als die bei homogenem Licht gemessenen.[1])

Wellenlänge	Phycoerythrin	Phycocyan
652	—[2])	0,66
615	—[2])	6,35
565	7,92	3,38
550	6,27	4,06
546	6,46 (in hom. Licht 6,91)	3,83 (i. hom. Licht 4,03)
540	6,50	3,53

Die Pigmente absorbieren im Maximum etwa 10 mal stärker als Hämoglobin. Das Absorptionsverhältnis beträgt für Phycoerythrin bei 565 $\mu\mu$ 0,000126, für Phycocyan bei 615 $\mu\mu$ 0,000157, für Oxyhämoglobin bei 532—542 $\mu\mu$ 0,00132.

Phycoerythrin.

Nr.	Wellenlänge $\mu\mu$	c %	Schichtdicke cm	ε	$\varepsilon_{sp.}$	
1	578	0,00075	12	0,0360	4,00	Standard 1
2	546,1	0,00075	12	0,0482	6,46	
3	565	0,00065	12	0,0516	7,92	
4	550	0,00065	12	0,0409	6,27	„ 2
5	540	0,00065	12	0,0424	6,50	
6	565	0,00153	5	0,1210	7,91	„ 1
7	565	0,000536	5	0,0428	7,98	Nori-phycoerythrin

Nr. 2 wurde im homogenen Licht, die übrigen mit kontinuierlichem Licht gemessen.

[1]) Vgl. Martens u. Grünbaum, Ann. d. Phys. 12, 984 (1903).
[2]) Die Absorption ist unmeßbar klein.

Digitized by Google

Aus den Bestimmungen 3, 6 und 7 folgt eine weitere Bestätigung der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes und der Konstanz der $\varepsilon_{sp.}$ Bestimmung 7 zeigt, daß Nori-phycoerythrin mit Ceramium-phycoerythrin auch darin gleich ist.

Phycocyan.

Nr.	Wellenlänge $\mu\mu$	c %	Schichtdicke cm	ε	$\varepsilon_{sp.}$	
1	546,1	0,00060	12	0,0245	4,08	Standard 1
2	546,1	0,00060	12	0,023	3,86	
3	546,1	0,00657	5	0,265	4,03	
4	652	0,00657	5	0,043	0,66	„ 2
5	565	0,00657	5	0,222	3,38	
6	565	0,00185	5	0,063	3,40	„ 3
7	615	0,00185	5	0,118	6,35	
8	550	0,00657	5	0,269	4,06	„ 2
9	540	0,00657	5	0,234	3,53	

Nr. 1 und 3 im homogenen Licht.

Die drei verschiedenen Standardlösungen stammten alle von Ceramium. Aus 1 und 3, 5 und 6 ergibt sich Gültigkeit des Beersches Gesetzes.

Für den Vierordt-Krüss-Apparat wurden bei 565 $\mu\mu$ für Phycoerythrin $\varepsilon_{sp.} = 7{,}1$, für Phycocyan bei 615 $\mu\mu$ $\varepsilon_{sp.} = 5{,}5$ gemessen.[1])

Spektralphotometrische Analyse.

Ist a der gefundene Extinktionskoeffizient einer Lösung bei 652 $\mu\mu$, b der bei 615 und c der bei 565 $\mu\mu$ und bezeichnet x das gesuchte ε des Phycoerythrins bei 565, y das des Phycocyans bei 615 $\mu\mu$ und z der bei diesen Wellenlängen gleich angenommenen „Trübungsextinktionskoeffizienten" (Korrekturfaktor), so ergeben sich aus den gemessenen relativen ε des Phycoerythrins und Phycocyans folgende drei Gleichungen mit drei Unbekannten:

$$a = x + 0{,}104\,y\,,$$
$$b = x + y\,,$$
$$c = x + 532\,y + z\,.$$

[1]) Anmerkung während der Korrektur: The Svedberg und N. B. Lewis finden in der unterdessen erschienenen Arbeit für Phycoerythrin fast die gleichen Zahlen, dagegen sind die für Phycocyan angegebenen erheblich geringer als die meinigen.

Digitized by Google

Aus ihnen errechnet sich:

$$x = c - 0{,}477\,b - 0{,}523\,a\,,$$

$$x = 1{,}117\,b - 1{,}117\,a\,,$$

$$(x = 1{,}117\,a - 0{,}117\,b)\,.$$

Aus x und y ergeben sich durch Division mit dem 10 fachen $\varepsilon_{sp.}$ bei 565 $\mu\mu$ für Phycoerythrin (7,95 beim K.M.G., 7,1 beim Vierordt-Heele) und bei 615 $\mu\mu$ für Phycocyan (6,35 beim K.M.G., 5,5 beim Vierordt) die Prozentgehalte einer Lösung an Phycoerythrin und Phycocyan. Daneben wurden in einigen Fällen zur Kontrolle auch die ε bei 550 und 540 $\mu\mu$ mit bestimmt. Sie stimmen mit den aus x, y, z zu berechnenden gut überein, werden aber bei der Analyse von Algenlösung stets ein wenig zu hoch gefunden und zwar besonders der letztere. Es beginnt hier eben bereits in geringem Umfange die Absorption der nicht abgetrennten gelben bis braunen, im kurzwelligen Teile des Spektrums absorbierenden Begleitpigmente.

Aus der Methode ergibt sich demnach, daß ein weiteres wasserlösliches Pigment in Ceramium und Nori nicht vorhanden ist.

Die Analysenmethode wurde an durch Vermischen von Reinlösungen mit bekanntem Gehalt hergestellten Mischungen der beiden Pigmente geprüft. Gemischt wurde so, daß das Verhältnis Phycoerythrin zu Phycocyan etwa in den Algen aufgefundenen Verhältnissen entsprach.

1. Lösung aus 1 ccm 1,32-proc. Phycoerythrin- und 1 ccm 0,60-proc. Phycocyanlösung. Verdünnung 8/2463 im 5 cm-Rohr.

Wellenlänge $\mu\mu$	ε	ε der unverd. Lösung	
			$x = 52{,}5$
652	0,009	2,76	$y = 18{,}3$
615	0,062	19,15	
565	0,208	54,0	

Gef. 0,66 Proc. Phycoerythrin, 0,29 Proc. Phycocyan (= 30 Proc. der Gesamtpigmente).

Ber. 0,66 „ „ 0,30 „ „ (= 31 Proc. der Gesamtpigmente).

2. Lösung von 8 ccm 1,32-proc. Phycoerythrinlösung mit 1 ccm 0,60-proc. Phycocyanlösung, verdünnt auf 4/2463 im 5 cm-Rohr.

Digitized by Google

Wellenlänge $\mu\mu$	ε	ε der unverd. Lösung	
			$x = 77{,}6$
652	0,003	1,91	$y = 7{,}5$
615	0,014	8,63	
565	0,134	82,7	

Gef. 0,98 Proc. Phycoerythrin, 0,12 Proc. Phycocyan (= 11 Proc. der Gesamtpigmente).

Ber. 0,99 „ „ 0,15 „ „ (= 13 Proc. der Gesamtpigmente).

Die Algen wurden zur Analyse, soweit es sich um frische Algen handelte, sorgfältig ausgelesen, oberflächlich abgespült und dann in zwei Hälften geteilt, die jede feucht gewogen wurde. Die eine diente zur Bestimmung des Trocken- und Aschegehalts. Der Trockengehalt von Ceramium betrug zwischen 13 und 17 Proc., der aschenfreie Trockengehalt 74,3 Proc. davon. Nori hatte nur 9 Proc. Asche. Die Asche ist bisher bei Ceramium nur einmal bestimmt worden, wird aber bei den neuen Messungen in jedem einzelnen Falle bestimmt werden. Die andere Hälfte wurde mit einer gemessenen Wassermenge (etwa der 40 fachen des Trockengewichts) versetzt. Von Nori werden 5 g mit 200 ccm Wasser übergossen, die Analysengemische blieben im Dunkeln in verschlossenen Kolben stehen. Am zweiten Tage wurde zur Fäulnisverhütung etwas Toluol zugesetzt. Die Dauer der notwendigen Extraktion ist für jede Sorte gesondert zu bestimmen, ein Monat durfte stets genügen. Für Ceramium reichte ein Monat, für Nori 14 Tage aus. Für Analysen, für die große Genauigkeit nicht erforderlich ist, genügt die halbe Zeit. Nach dieser Zeit wurde von der Lösung ein Teil abfiltriert, in der Zentrifuge längere Zeit zentrifugiert und in der angegebenen Weise verdünnt. Eine Verdünnung etwa auf $^1/_{25}$ war im 5 cm-Rohr zur Messung geeignet.

Messungen.

Von den zahlreichen Analysen seien hier nur einige wiedergegeben.

A. *Am Vierordtschen Doppelspaltphotometer.*

1. 10 g Nori (Probe der Fa. Gehe & Co.) in 200 ccm Wasser. Verdünnung 1 zu 50; nach einem Monat. 10 cm-Rohr.

Digitized by Google

Wellenlänge $\mu\mu$	I_0/I	ε	Ber. aus x, y, z
652	2	0,030	—
615	6	0,078	—
565	19,2	0,128	—
550	19,2	0,128	0,118
540	19,2	0,128	0,116

$x = 0{,}075 \quad y = 0{,}0535 \quad (z = 0{,}024)$.

	ε der unverd. Lösung	%	In den Algen %	Ber. auf aschefreie Trockens.	Von den Ges.-Pigmenten %
Phycoerythrin	3,75	0,053	1,06	1,16 %	52,5
Phycocyan	2,67	0,048	0,96	1,05	48,5
				2,21 %	

2. Ceramium rubrum vom 3. 3., Ansatz wie 1 (getrocknete Algen). Verdünnung 1 zu 50. 10 cm-Rohr.

Wellenlänge $\mu\mu$	I_0/I	ε	Ber. aus x, y, z
652	1,37	0,014	—
615	1,78	0,025	—
565	3,20	0,0505	—
550	3,0	0,048	0,044
540	3,2	0,0505	0,046

$x = 0{,}0315 \quad y = 0{,}013$.

	ε der unverd. Lösung	%	In den Algen %	Ber. auf aschefreie Trockens.	Von den Ges.-Pigmenten %
Phycoerythrin	1,58	0,022	0,44	0,59 %	65
Phycocyan	0,65	0,012	0,24	0,32	35
				0,91 %	

3. Um festzustellen, ob eine 1 monatige Extraktion für Ceramium genügt, wurde zum feuchten Filterrückstand der ausgezogenen Algenmasse nochmals 100 ccm Wasser hinzugesetzt. Das Ganze wog 133 g, enthielt also außer 10 g Ceramium noch 23 ccm Lösung von 0,022 Proc.

Digitized by Google

Phycoerythrin und 0,012 Proc. Phycocyan, also 0,0051 g Phycoerythrin und 0,0028 g Phycocyan. Diese waren in 123 ccm Wasser gelöst. Nach erneutem 4 wöchentlichen Stehen wurde ein Teil abfiltriert, abzentrifugiert, auf $^1/_6$ verdünnt und spektralphotometrisch analysiert.

Wellenlänge $\mu\mu$	I_0/I	ε
652	2,36	0,037
615	3,69	0,057
565	20,8	0,132

$x = 0{,}0855 \quad y = 0{,}025.$

	ε der Lösung	%	g in 123 ccm	Ber.	Noch extrahiert g	In % der Algen
Phycoerythrin	0,428	0,006	0,0074	0,0051	0,0023	0,02
Phycocyan	0,113	0,002	0,0025	0,0028	—	—

Es ist also alles Phycocyan und fast alles Phycoerythrin herausgelöst.

4. Derselbe Versuch wurde bei Nori durchgeführt. Nach der ersten Extraktion wurden der feuchten Algenmasse des Filterrückstandes nochmals 100 ccm Wasser hinzugesetzt. Die gesamte Menge wog 138 g, also sind 28 ccm von der ersten Extraktion zurückgeblieben, die 0,053 Proc. (0,0149 g) Phycoerythrin und 0,048 Proc. (0,014 g) Phycocyan enthalten. Diese sind in 128 ccm gelöst. Nach 4 Wochen Aufarbeitung wie oben. Verdünnung $^1/_{25}$.

Wellenlänge $\mu\mu$	I_0/I	ε
652	1,15	0,006
615	1,37	0,014
565	2,74	0,044

$x = 0{,}034 \quad y = 0{,}085.$

	ε der Lösung	%	g in 128 ccm	Ber.	Noch extrahiert mg	In % der Algen
Phycoerythrin	0,85	0,012	0,0153	0,0149	—	—
Phycocyan	0,21	0,0039	0,0050	0,0134	−8,4	—

Digitized by Google

Hier ist also alles extrahiert, das Defizit an Phycocyan beruht darauf, daß Phycocyanlösungen sich allmählich zersetzen. Gerade diese Untersuchungen zeigen die Zuverlässigkeit der Methode, obwohl sie mit dem weniger genauen Apparate gemessen wurden.

B. *Mit dem Spektralphotometer von König-Martens und Grünbaum.*

1. Nori der Firma G. Ono, Kobe, große Sendung.

Probe 1. 5 g in 200 ccm Wasser in 4 Wochen. Verdünnung $^1/_{24.8}$ 5 cm-Rohr.

$$\varepsilon = {}^1/_5 (\log \operatorname{tg} \alpha_1 - \log \operatorname{tg} \alpha_2).$$

Wellenlänge $\mu\mu$	ε	Ber. aus x, y, z
652	0,0175	—
615	0,062	—
565	0,1315	—
550	0,1165	0,117
540	0,118	0,116
$x = 0{,}0925$	$y = 0{,}050$	($z = 0{,}012$).

	ε der Lösung	%	In den Algen %	Ber. auf aschefreie Trockens.	% der Gesamtpigmente
Phycoerythrin	2,29	0,029	1,16	1,27 %	60
Phycocyan	1,24	0,0195	0,78	0,86	40
				2,13 %	

Probe 2. Um festzustellen, welche Zeit zur Extraktion von Nori genügt, wurden 5 g Nori eines anderen Pakets derselben Sendung in der gleichen Weise angesetzt und nach 8 und 15 Tagen im 5 cm-Rohr untersucht.

Nach 8 Tagen wurde ein Gehalt von 1,08 Proc. Phycoerythrin und von 0,54 Proc. Phycocyan gefunden;

nach 15 Tagen wurde ein Gehalt von 1,15 Proc. Phycoerythrin und von 0,54 Proc. Phycocyan gefunden.

2. Ceramium rubrum, Sendung der Staatl. biolog. Anstalt vom 15. 12. 27.

Digitized by Google

20 g feuchtes Ceramium (15,7 Proc. Trockengehalt) in 100 ccm Wasser. Also 3,14 g trockene Algen auf 117 ccm Wasser. Nach 7 Tagen wurden 10, nach 14 Tagen und 22 Tagen je 5 ccm abfiltriert, auf das 24 fache verdünnt und in 5 cm-Rohr analysiert.

Nach 7 Tagen.

Wellenlänge $\mu\mu$	ε	
652	0,016	$x = 0{,}074$
615	0,0235	$y = 0{,}085$
565	0,0935	

	ε der Lösung	%	In den Algen %	Ber. auf aschefreie Trockens.	In 10 ccm Flüssigk. g
Phycoerythrin	1,84	0,023	0,865	1,16 %	0,0023
Phycocyan	0,21	0,0033	0,12	0,16	0,0003
				1,32 %	

	Nach 14 Tagen	Nach 22 Tagen
Phycoerythrin	1,44 %	1,57 %
Phycocyan	0,19	0,28
	1,63 %	1,85 %

Auch nach 3 Wochen ist die Extraktion noch nicht völlig beendet. 0,13 Proc. Phycoerythrin und 0,09 Proc. Phycocyan wurden noch extrahiert.

Analysenergebnisse.

Ceramium rubrum.

Apparat	Datum der Ernte	Phyco-erythrin %	Phyco-cyan %	Gesamt-pigment %	Phycoc. in % des Gesamt-pigments
K.M.G.	15. 12.	1,57	0,28	1,85	15,1
Vierordt	4. 2.	1,43	0,48	1,91	25
„	3. 3.	0,59	0,32	0,91	35

Digitized by Google

Nori.

Apparat	Herkunft	Phyco-erythrin %	Phyco-cyan %	Gesamt-pigment %	Phycoc. in % des Gesamt-pigments
Vierordt	Gehe, Pr. 1	1,16	1,05	2,21	48,5
„	„ „ 2	0,89	0,87	1,76	49,5
K.M.G.	G. Ono, „ 1	1,27	0,86	2,13	40
„	„ „ 2	1,10	0,66	1,76	37,5
„	„ „ 3	1,15	0,54	1,69	32

Ceramium enthält also im Winter bis in den Februar hinein etwa 1,9 Proc. Pigmente (berechnet auf aschefreie Trockensubstanz). Im Frühjahr sinkt diese Menge auf etwa die Hälfte. Während davon im Winter nur etwa 15 Proc. Phycocyan ist, macht dieses im März 35 Proc. aus. Nori ist pigmentreicher als Ceramium und enthält mehr Phycocyan (30—50 Proc.).

Aus Phyllophora nervosa (Zool. Station in Neapel) konnte kein Chromoproteid extrahiert werden. Es ist zweifellos darin enthalten, aber es dringt nicht durch die starken Zellwände. Selbst nach 1 Monat sind erst ganz minimale Mengen rötlichgelbes bis braunes Pigment in Lösung, etwas mehr beim Zerreiben der Algen mit feuchtem Seesand, aber ebenfalls wenig und stark verunreinigt.

Untersucht wurde ferner Rhodomela subfusca (Helgoland). Das „nicht fluorescierende Phycoerythrin", das H. Kylin aus dieser Alge erhalten hat[1]), besteht aus einem Gemisch von normalem, stark fluorescierendem Florideen-Phycoerythrin und reichlich beigemengten braunen Pigmenten. Das Chromoproteid kann durch fortgesetzte fraktionierte Krystallisation mit der typischen Krystallform, Farbe und Fluorescenz erhalten werden. Die Tatsache, daß in dieser Alge weit größere Mengen der braunen wasserlöslichen Begleitpigmente sich finden als in Ceramium und Nori, die auch der Alge ihre dunkelbraun-schwarze Farbe verleihen, spricht gegen die Annahme einer nur post-

[1]) H. Kylin, H. 76, 369 (1912).

Digitized by Google

mortalen Bildung der braunen Pigmente.[1]) Sie wurden nicht näher untersucht.

Die Pigmente fluorescieren in den lebenden Algen, die eine dunkelbraun-rote Farbe besitzen, bei gewöhnlichem Lichte nicht wahrnehmbar, wohl aber sehr stark orange unter der Heraeusschen Analysenquarzlampe. Erst wenn das Pigment in den Zellsaft übertritt, verfärbt sich der Thallus orange und die Fluorescenz wird direkt sichtbar.

Eigenschaften und Reaktionen von Phycoerythrin.

Die Krystalle haben die von Molisch und Kylin beschriebene Form, sowohl Phycoerythrin aus Ceramium wie aus Nori. Die Krystalle zeigen unter dem Polarisationsmikroskop Doppelbrechung.

Die Fluorescenz ist auffallend stark und bei Tageslicht mit bloßem Auge noch bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-7}$ wahrnehmbar, in der von der Farbe nichts mehr zu sehen ist. Die Farbe von starken Lösungen wird von der Fluorescenzfarbe völlig verdeckt. Unter der Analysenquarzlampe scheinen selbst verdünnte Lösungen durch und durch zu glühen. Der Fluorescenzstreifen reicht bei einer Konzentration der Lösung von etwa 0,1 Proc. von 675 bis 570 $\mu\mu$ und geht bei wachsender Verdünnung immer mehr ins Bereich des ersten Absorptionsstreifens in Gelbgrün hinein, so bei einer Konzentration von etwa 0,01 Proc. bis 557 $\mu\mu$. Die Fluorescenzfarbe verdünnter Lösungen ist daher grünlichgelb. Um die Lage der Streifen angenehert zu bestimmen, war die Lösung in einem Quarzprobierrohr unter der Analysenlampe bestrahlt worden. Da das an ihr befindliche Uviolglas nur violettes Licht hindurchläßt, konnte die von der Oberfläche ausgehende Fluorescenzstrahlung direkt durch das Spektralphotometer beobachtet werden. Die Fluorescenz ist am Tageslicht nur an den Lösungen sichtbar, nicht aber an den mit Ammonsulfat ausgeflockten oder auskrystallisierten Proteiden. Wird eine Lösung mit

[1]) Vgl. C. v. Deckenbach, Skripta bot. Horti Petropol. 20, 125 (1903).

Digitized by Google

einer zur völligen Fällung ausreichenden Menge von Ammonsulfat versetzt, so verschwindet die Fluorescenz sehr rasch, noch bevor die Ausfällung eingetreten ist. Unter der Quarzlampe fluorescieren aber diese Fällungen ebenfalls. Wird eine Lösung von Phycoerythrin — am besten eine schwach alkalische vom $p_H = 7—8$, die schwerer ausflockt — in Wasser vorsichtig erwärmt, so verschwindet bei etwa 70° die Fluorescenz bei Tageslicht vollständig. Beim Abkühlen jedoch kehrt sie in unveränderter Stärke wieder. Dieser Versuch, den schon Kylin anstellte, ist mit demselben Ergebnis mehrmals zu wiederholen. Hält man diese Beobachtung zusammen mit der im folgenden beschriebenen Tatsache, daß nach Neutralisieren einer angesäuerten Phycoerythrinlösung die Fluorescenz erst allmählich wiederkehrt, so gewinnt man den Eindruck, das sie oder zum mindesten ihre Stärke vom kolloiden Verteilungszustand abhängt. Vor der Koagulation spielen sich also beim Erwärmen der Chromoproteide reversible Veränderungen ab.

Mit Alkalien gibt Phycoerythrin ein buntes Farbenspiel, es hält nicht schwer, alle Farben des Spektrums zu erhalten, aber es ist kaum möglich, an einer Stelle etwas Definiertes zu fassen und je nach Konzentration der Lauge und des Pigments und der Temperatur fällt das Ergebnis anders aus. Die erste Stufe in n/10-NaOH ist jedenfalls eine braunrote, etwas violett tinguierende Lösung mit braunroter Fluorescenz. Sie besitzt ein starkes Maximum bei 591—588 $\mu\mu$, einen undeutlichen Schatten bei etwa 553—540 und ein drittes Maximum bei 511—508 $\mu\mu$. $\varepsilon_{590} : \varepsilon_{550} : \varepsilon_{510}$ etwa $= 1{,}55 : 0{,}96 : 1$. Die Banden des Phycoerythrins sind also nach Rot zu verschoben, das zweite Band schwächer und undeutlicher. Die Bande sind der des Phycobilins ähnlich, doch ist die Bande im Blaugrün hier schwächer als die im Orange.

Ammoniak verändert die Fluorescenzfarbe nach Braunrot. Zusatz von Chlorzink verstärkt sie nur ein wenig. Ganz schwache ammoniakalische Kupfersulfatlösung färbt eine schwache ammoniakalische Pigmentlösung violett mit einer an die Biuretreaktion erinnernden Farbe.

Digitized by Google

Alkohol fällt selbst ziemlich verdünnte Lösungen nach einigem Stehen völlig.

Konz. Schwefelsäure löst mit braunroter Farbe. Maxima 579 und 501—495 $\mu\mu$. $\varepsilon_{579} : \varepsilon_{500}$ etwa $= 1{,}23 : 1$. Bei Verdünnen mit Wasser oder Eisessig wird die Farbe violett. Beim Stehen der Lösung ändert sich die Farbe nicht sichtbar, beim Verdünnen entstehen aber immer mehr blauviolette Lösungen. Bromwasser färbt zunächst rotviolett (Säurewirkung), dann braunrot, dann entfärbt es rasch. Wasserstoffsuperoxyd entfärbt erst nach tagelangem Stehen unter Bildung eines farblosen Niederschlages. So oder durch Sonnenlicht entfärbtes Chromoproteid gibt keine Molischreaktion. Ammonsulfid wirkt selbst nach längerem Stehen nur wie schwaches Ammoniak. Schweflige Säure wirkt zunächst nur als Säure, entfärbt aber langsam. Die farblose Lösung gibt mit konz. Schwefelsäure einen rotvioletten Ring. Millons Reagens färbt grün, beim Kochen wird die Lösung braun, dann fällt ein braunroter Niederschlag.

Eigenschaften und Reaktionen von Phycocyan.

Die Lösungen von Phycocyan sind tiefblau mit schöner dunkelcarminroter Fluorescenz. Der Fluorescenzstreifen liegt bei einer Konzentration von 0,15 Proc. bei 690—630 $\mu\mu$. Die Fluorescenz ist etwas schwächer als die des Phycoerythrins, die Wahrnehmbarkeitsgrenze bei Tageslicht liegt bei einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-6}$.

Das aus Ceramium dargestellte Phycocyan krystallisiert in schönen, oft recht großen rhombenförmigen Blättchen, das beim isoelektrischen Punkt ausgefällte in dickeren Plättchen derselben Form. Die Flächenwinkel betragen 100° und 80°. Im polarisierten Licht zeigen die Krystalle schönen Dichroismus. Sie sind violett, wenn die Polarisatorebene parallel, blau, wenn sie senkrecht zur längeren Diagonale steht. Unter gekreuzten Nicols zeigen sie deutliche Doppelbrechung. Längere Zeit trocken aufbewahrte Krystalle sind zum Teil in optisch isotrope Pseudomorphosen umgewandelt, zum Teil aber haben sie ihre Doppelbrechung

Digitized by Google

bewahrt. Durch Druck sind die Krystalle leicht in regellose Stücke zu zerbrechen.

Die Krystalle des Nori-Phycocyans besitzen andere Form. Es sind flache längliche Blättchen bis flache Nadeln, oft längs gespalten und gekerbt mit schräger Endigung und oft nach einer auf dieser senkrecht stehenden Ebene verzwillingt. Daneben finden sich aber auch rhombenförmige Blättchen, die zuweilen bei der Umkrystallisation der reinen Nadelform erhalten werden. Das Nori-Phycocyan ist im Wasser leichter löslich als das aus Ceramium; bei der Capillaranalyse mit Schleicher & Schüll Nr. 589 wandert bei Nori wie Ceramium das Phycoerythrin voraus.

Für die Einwirkung der Natronlauge gilt das bei Phycoerythrin Gesagte, nur ist Phycocyan noch unbeständiger. Konz. Schwefelsäure löst mit blauvioletter Farbe. Spektroskopisch ist nur ein flaches Maximum bei 609—603 $\mu\mu$ zu beobachten. Beim Verdünnen mit Eisessig oder Wasser wird die Farbe blau. Bromwasser vernichtet die Fluorescenz (Säurewirkung) und entfärbt rasch. Ammonsulfid wirkt nicht ein, allmählich bleicht die Farbe wie auch in ammoniakalischer Lösung aus.

Phycoerythrin und Wasserstoffionenkonzentration.

Eine reine, nur ammonsulfathaltige, etwa 3-proc. Phycoerythrinlösung zeigte (elektrometrisch mit der Wasserstoffelektrode bestimmt) ein p_H von 6,56. Zur Bestimmung des Verhaltens von Phycoerythrin in verschiedenem p_H wurde für das saure Gebiet zu je 20 ccm eines $^n/_{10}$-Acetat–Essigsäure–Puffergemisches je 0,1 ccm der 3-proc. Pigmentlösung hinzugefügt. Die Lösung blieb dann einen Tag bei 33° im Thermostaten stehen, um die Verhältnisse denen der Pepsinwirkung möglichst anzupassen. Sogleich nach Zusatz war eine Änderung nicht zu bemerken. Auch nach 24 Stunden war zwischen $p_H = 3{,}79$ und 4,92 eine Farbänderung nicht erfolgt. Das Fällungsoptimum liegt bei $p_H = 4{,}0—4{,}4$.

Zur Kontrolle und um weiter in das saure Gebiet zu kommen, wurden $^m/_{10}$-Glykokoll-$^n/_{10}$-Salzsäurepuffer in derselben Art wie oben mit Pigmentlösung versetzt.

Digitized by Google

p_H der Puffermischung	Lösung sogleich nach Zusatz	Nach 24 Stdn. bei 33°
4,0	Unverändert	Ausgefallen
3,68	dsgl.	Unverändert
3,34	dsgl.	dsgl.
2,92	Fluor. vermindert	Rotviolett ohne Fluor.
2,61	Fluor. stark vermind.	dsgl.
2,28	Rotviolett, fast o. Fluor.	dsgl.
1,93	„ ohne „	dsgl.
1,42	dsgl.	dsgl.
1,04	dsgl.	dsgl.

Bei $p_H = 3$ setzt also eine Umfärbung ein, die bemerkenswerterweise nicht direkt am isoelektrischen Punkt des Chromoproteids beginnt. Das Fällungsoptimum wird auch hier bei $p_H > 4{,}0$ gefunden. Zwischen $p_H = 4{,}0$ und 3,0 bleibt das Chromoproteid wieder gelöst und die Lösung ist äußerlich unverändert. Titriert man ein Gemisch vom $p_H = 1$—2 mit $^n/_{10}$-NaOH zurück, so findet bei einem zu errechnenden p_H von etwa 4,4 wieder Ausflockung statt.

Im Überschuß der $^n/_{10}$-Lauge löste sich der Niederschlag wieder. Die Farbe ist wieder reiner rot als in der sauren Lösung, Fluorescenz war zunächst kaum bemerkbar, erschien aber beim Stehenlassen und nahm allmählich deutlich an Intensität zu. Wurde eine saure Lösung sogleich nach Pigmentzusatz rasch auf ein p_H von etwa 6 zurückgestellt, so konnte die Fluorescenz unvermindert zurückerhalten werden. Der Farbumschlag selbst ist demnach durch eine reversible, vom p_H abhängige Reaktion, also durch Salzbildung bedingt, nicht durch eine Spaltung in Eiweiß- und Farbkomponente. Diese tritt allmählich ein, bedingt aber keine auffallende Farbänderung, ebensowenig Vernichtung des fluorophoren Komplexes. Setzt man zu der salzsauren Lösung mehr Säure hinzu, so tritt etwa bei 1,5 Proc. HCl-Gehalt erneute Fällung ein, die sich erst in starker Salzsäure wieder löst. Pepsin darf demnach zur Spaltung angewandt werden.

Im alkalischen Bereich wurde eine ähnlicher Versuch

Digitized by Google

mit $^{m}/_{10}$-Glykokoll-$^{n}/_{10}$-Natronlauge–Puffermischungen angesetzt, ebenfalls bei 33°, um die Möglichkeit zur eventuellen Benutzung von Trypsin festzustellen. Lösung von 6,1 mg Phycoerythrin (0,17 ccm einer 3,67 Proc.-Lösung) in 20 ccm Puffergemisch.

p_H der Puffermischung	Lösung sogleich nach Zusatz	Nach 24 Stdn. bei 33°
8,24	Unverändert	Unverändert
9,71	dsgl.	dsgl.
10,14	dsgl.	Farbe unverändert Fluor. etwas schwächlich.
11,07	dsgl.	Farbe „ bräunl.-viol., Fluor. schwach bräunlich
12,09	Farbe braunrot, scheinbar vertieft	Farbe hellbraun, keine Fluor.
13,07 ($^{n}/_{10}$-NaOH)	Farbe tief braunrot-violett	Farbe hellgrüngelb, keine Fluor.

Bei einer Einwirkung von Trypsin würde also in Pufferlösung die Alkalität nicht stören, wenn sich die abgetrennte Farbkomponente nicht empfindlicher erweist als das Chromoproteid.

Phycocyan und Wasserstoffionenkonzentration.

Eine wäßrige Phycocyanreinlösung von 0,1 Proc. hatte ein p_H von 6,12 (elektrometrisch bestimmt). Ein Kubikzentimeter dieser Lösung wurde zu 20 ccm der Glykokoll–Salzsäure–Puffermischung hinzugefügt.

p_H der Puffermischung	Lösung sogleich nach Zusatz	Nach 24 Stdn. bei 33°
4,41	Unverändert	Ausgeschieden in Kryst.
4,0	dsgl.	Unverändert
3,68	dsgl.	Fluor. geschwächt
3,34	Fluor. geschwächt	„ verschwunden
2,92	„ verschwunden	„ „
1,04 ($^{n}/_{10}$-HCl)	„ „	„ „

Bei Phycocyan ist kein deutlicher Farbumschlag, sondern nur Verschwinden der Fluorescenz in saurer Lösung zu be-

Digitized by Google

obachten. Die Farbe der sauren Lösung ist etwas schwächer und violettstichig blau. Fällungsoptimum und Punkt der Fluorescenzvernichtung sind auch hier nicht identisch, sie liegen beide dem Neutralpunkt etwas näher als beim Phycoerythrin.

Aschebestandteile des Phycoerythrins.

Die verwandte Phycoerythrinlösung war ebenso wie die Standardlösung für die spektralphotometrische Analyse gereinigt worden. Diese Lösung wurde nun unter Toluolzusatz im Gutbierschen Schnelldialysator[1]) in Diffusionshülsen von Schleicher u. Schüll gegen langsam durch den Dialysator fließendes destilliertes Wasser dialysiert, bis nach etwa einer Woche Auskrystallisieren des Proteids begann und im Außenwasser weder Sulfat noch Ammoniak nachzuweisen war. Der Lösung wurde nun eine Spur Ammoniumsulfat (pro analysi) hinzugefügt, so daß die ausgeschiedenen Krystalle allmählich wieder in Lösung gingen. Dann wurde in einen geräumigen Erlenmeyer gespült und ein bestimmter Teil gravimetrisch analysiert. Die Lösung enthielt in 240 ccm 2,88 g Phycoerythrin.

Kylin hatte keine Asche im reinen Phycoerythrin gefunden. Aber er gibt nicht an, wieviel des Pigments er veraschte und bei den kleinen Aschemengen, auf die man rechnen kann, haben nur Analysen mit größeren Substanzmengen Wert. Auch ist ein völlig negativer Befund schon deshalb unwahrscheinlich, weil es bekanntlich schwer ist, völlig aschefreies Eiweiß zu erhalten. Auch mir schien aber eine einfache Veraschung von so viel kostbarer Substanz zu verschwenderisch und ich beschritt daher folgenden Weg: Es war anzunehmen, daß mit starken Säuren auch komplex gebundenes Metall herausgespalten werden konnte. Aus den sauren wäßrigen Lösungen lassen sich dann durch Amylalkohol die Farbkomponenten herausholen, während die wäßrigen Lösungen verascht werden konnten. War aber selbst ein Metall noch nicht abgespalten, so mußte es bei den späteren Untersuchungen der Farbkomponenten sicher gefunden werden, da es in ihnen dann stark angereichert war.

In die Phycoerythrinlösung wurde bei Zimmertemperatur unter

[1]) Bio. Z. 169, 427 (1926).

Digitized by Google

Wasserkühlung ein ziemlich rascher Chlorwasserstoffstrom geleitet, der durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure und eine leere Waschflasche hindurchging. Ich erwartete so die „blaue Komponente" Kitasatos zu erhalten, die aus Wasser mit Amylalkohol völlig extrahierbar ist. Die Lösung färbte sich zunächst rotviolett, dann fiel ein rotvioletter Niederschlag, der sich allmählich wieder auflöste. Die mit HCl-Gas gesättigte Lösung war braunrot (wie die Lösung in konz. Schwefelsäure) und roch deutlich nach H_2S. Ein kurze Zeit durch die Lösung in eine Bleiacetatlösung enthaltende Waschflasche gesogener Luftstrom fällte zunächst $PbCl_2$, das sich aber bald schwach braun färbte. Das Eiweiß scheint also recht leicht abspaltbaren Schwefel zu enthalten. Die braunrote Lösung wurde nun in einer Platinschale auf dem Wasserbade erwärmt. Sie färbte sich jedoch nicht blau, wie erwartet wurde, sondern zunächst rotviolett (wohl wegen Verminderung der HCl-Konzentration), dann sehr allmählich blauviolett, zugleich aber bekam die Farbe immer mehr Schwarzgehalt. Es wurde daher mit dem Erwärmen aufgehört, die auf etwa die Hälfte eingedampfte Lösung mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und mehrmals mit reinem, destillierten Amylalkohol im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Schließlich wurde die amylalkoholische Lösung noch zweimal mit wenig Wasser gewaschen. Die Hauptmenge des schwarzvioletten Pigments ist nun im Amylalkohol, aber auch die wäßrige Lösung blieb schwach violettschwarz zurück. Sie wurde in einer gewogenen Platinschale zur Untersuchung auf Metalle zunächst auf dem Wasserbade eingedampft, dann vorsichtig verascht. Der Asche wurde etwas analysenreine konz. Schwefelsäure zugesetzt und nochmals abgeraucht, geglüht und gewogen. Der so erhaltene Rückstand war rein weiß. Daneben wurde eine Leerprobe ebenso unter Verwendung und Eindunstung derselben Menge des destillierten Wassers ausgeführt. Der Rückstand in der Schale wog 35,8, der in der Leerprobe 2,8 mg. Es hatten also 2,88 g Phycoerythrin 33,0 mg Asche gegeben. Davon konnten 25,5 mg als $CaSO_4$ identifiziert werden. Eisen war nur in Spuren (0,7 mg Fe_2O_3) vorhanden. Ferner wurden 3,3 mg $Mg_2P_2O_7$ erhalten, die 3,5 mg $MgSO_4$ entsprechen würden. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß dem Magnesiumphosphat noch etwas Calciumphosphat beigemengt war. Auch von Alkalien waren nur Spuren aufzufinden.

In nennenswerter Menge ist also nur Calcium vorhanden.

Die amylalkoholische Lösung lieferte bei Eindampfen im Vakuum einen zähen dunklen Rückstand, aus dem ich vergeblich etwas zu isolieren suchte. Er ist sicherlich mit Aminosäuren verunreinigt, so gibt er die Xanthoproteinreaktion, die die später gewonnene Farbkomponente nicht gibt. Die schwarzen Beimengungen sind nicht abzutrennen, in absolutem Alkohol werden sie ebenfalls gelöst. Konz. Salpetersäure gibt eine himbeerrote Farbe, in der das Schwarz fehlt.

Digitized by Google

Dieses Pigment wird von Amylalkohol mit roter Farbe aufgenommen. Von der absolut alkoholischen Lösung wurde die Hälfte eingedampft und verascht. Es blieb kein wägbarer Rückstand.

Spaltung des Phycoerythrins.

Bei einem p_H von 3,34 gelang es nicht, Phycoerythrin mit Pepsin zu spalten. Nach 3 tägigem Stehen bei 33° war nur ein wenig Phycoerythrin abgeschieden, das sich beim Zusatz von 0,1 ccm $^n/_{10}$-Natronlauge wieder löste. Aus der mit Salzsäure angesäuerten Lösung ging mit Amylalkohol nichts in Lösung. Ebensowenig wurde Phycoerythrin bei einem p_H von 4,6 (Acetat-Essigsäurepuffer) von Tannase angegriffen.

Nachdem erwiesen war, daß saures Milieu den fluorophoren Komplex nicht vernichtet, spaltete ich daher mit Pepsin in $^n/_{10}$-salzsaurer Lösung.

10 ccm einer 3,67-proc. Phycoerythrinlösung wurden mit 10 ccm einer Lösung von 0,1 g Pepsin Merck in lamellis in $^n/_{10}$-HCl versetzt und bei 33° einen Tag im Brutschrank gehalten. Dabei war etwas Phycoerythrin wohl durch zu starke Abpufferung der Säure ausgefallen. Es wurden daher nochmals 10 ccm $^n/_{10}$-HCl hinzugefügt, die den Niederschlag lösten, und nochmals 0,1 g Pepsin zugesetzt. Nach weiteren 24 Stunden wurde eine Probe untersucht. Amylalkohol nimmt aus der sauren Lösung nun die Farbkomponente mit roter Farbe auf. Die filtrierte Lösung wurde mit reinem Amylalkohol in kleinen Portionen (insgesamt mit 165 ccm) oft durchgeschüttelt. Es geht dabei jedesmal nur ein Teil des Pigments in den Alkohol und auch die schließlich zurückbleibende Lösung ist noch intensiv gefärbt. Sie wird daher mit dem 5 fachen Volumen reinen absoluten Alkohols versetzt. Dabei fällt ein derbkäsiger, fast farbloser Niederschlag von Pepsin und Spaltprodukten der Eiweißkomponente, der nach 24 stündigem Stehen sich leicht abfiltrieren läßt. Die alkoholische Lösung ist rot gefärbt und zeigt schwache fahlgelbe Fluorescenz. Mit etwas Ammoniak wird sie hellbraun mit orange Fluorescenz (Analysenquarzlampe) und gibt auf Zusatz von wenig Chlorzinklösung eine schön rosarote, intensiv grün fluorescierende Lösung. Neben dem typischen Urobilinband (Maximum in saurer Lösung 489—486 $\mu\mu$, in konz. Lösung Streifen bis ins Violett, in ammoniakalischer Lösung Maximum 508 bis 500 $\mu\mu$) ist noch ein schwächeres Band bei 590—585 $\mu\mu$ zu bemerken und zwischen beiden ein schwacher Schatten.

Von Urobilin unterschieden ist der Stoff ferner durch seine ziemlich große Löslichkeit in Wasser, während er in Chloroform unlöslich ist. Die Fluorescenz mit Chlorzink ist auch in schwach essigsaurer Lösung bemerkbar, stark

Digitized by Google

saure Lösungen fluorescieren nicht. Calciumsalze ändern Farbe und Fluorescenz nicht; mit wenig ammoniakalischer Kupfersalzlösung entsteht eine der Biuretreaktion ähnliche Färbung. Die Gmelinreaktion ist negativ. Die amylalkoholische Lösung reagiert schwach sauer auf Lackmus. Sie wird mit 50 ccm Wasser und 100 ccm reinem Äther versetzt. Beim Durchschütteln geht das Pigment nun mit rotvioletter Farbe in die wäßrige Lösung. Die ätherisch-amylalkoholische Schicht bleibt nach nochmaligem Waschen mit 20 ccm Wasser fast farblos zurück. Aus der wäßrigen Lösung wird der Amylalkohol durch mehrfaches Ausschütteln mit Äther entfernt. Die so erhaltene Lösung ist rotviolett, doch schon stärker nach Rot hin. Auf Zusatz von wenig Natriumacetatlösung wird sie rein rot und fluoresciert schwach orange. Die wäßrige Lösung diffundiert durch Schleicher & Schüllsche Diffusionshülsen. Ammonsulfat fällt erst bei Vollsättigung langsam. Die Lösung gibt keine Xanthoproteinreaktion, dagegen die Urobilinreaktion. Sie wird im Vakuumexsiccator über Chlorcalcium-Natronkalk im Dunkeln zur Trockne gebracht. Rote Häutchen mit grünem Oberflächenschimmer, die sich in Alkohol und Wasser schwer, aber völlig lösen. Der Stoff ist anscheinend mit dem der alkoholischen Lösung identisch.

Diese Komponente, die ich Phycobilin nenne, ist amphoter. Sodalösung nimmt sie aus Amylalkohol sofort völlig auf. Bei längerem Verweilen in starker Salzsäure färbt sich die rotviolette Lösung blau. Mit Natriumacetat wird diese Lösung weinrot, auf Säurezusatz wieder blau. Die amylalkoholische Lösung färbt sich beim Schütteln mit Sodalösung ebenfalls weinrot, gibt aber nichts an die wäßrige Lösung ab. Dieser Stoff hat also nur basischen Charakter. Die neutralen Lösungen zeigen schwache schmutzig rosenrote Fluorescenz (Analysenquarzlampe). Die „blaue Komponente“ Kitasatos, die er für die eigentliche des Phycoerythrins hielt, ist das salzsaure Salz dieses Stoffes. Der Farbumschlag blau zu rot ist auch durch häufiges Ausschütteln der sauren amylalkoholischen Lösung mit Wasser zu erreichen, es setzt dabei eine allmähliche Hydrolyse ein.

Digitized by Google

Die basische Gruppe ist also relativ schwach. Eine weitere Untersuchung dieser Stoffe ist im Gange.

Da beobachtet worden war, daß das hitzekoagulierte Phycoerythrin an Alkohol einen violett gefärbten Stoff abgibt, wurde 0,2924 g mit Methylalkohol verrieben und nach 1 tägigem Stehen durch einen gewogenen Glasfiltertiegel gesogen, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Dabei war eine Gewichtsabnahme von 0,079 g (2,7 Proc.) zu verzeichnen, die mit violetter Farbe im Alkohol in Lösung gegangen waren. Durch Äther wird die Lösung nicht gefällt. Auch reiner Äther löst, wenn auch wenig. Die Lösung dieses Stoffes fluoresciert unter der Analysenquarzlampe gelblichrot, die Fluorescenz ist auch bei Tageslicht schon bemerkbar. Im Spektralphotometer zeigte sich ein starkes und scharfes Band bei 613—596 $\mu\mu$ mit Maximum bei etwa 606 $\mu\mu$ und ein zweites undeutlicheres und schwächeres bei etwa 560—552 $\mu\mu$. Bei 500 $\mu\mu$ ist nur eine undeutliche Verdunklung wahrzunehmen.

Der Stoff entfärbt sich auch in diffusem Licht in alkoholisch-ätherischer Lösung ziemlich rasch, dabei spielt Luftsauerstoff keine Rolle. Das Absorptionsspektrum zeigt keine Ähnlichkeit mit dem des Phylloerythrins. Dieser Stoff wird ebenfalls näher untersucht.

Untersuchungen über die Membran der Sporen und Pollen. I.

1. Lycopodium clavatum L.;

von *Fritz Zetzsche* und *Karl Huggler*.

[Aus dem Institut für organische Chemie der Universität Bern.]

(Eingelaufen am 17. Februar 1928).

Obwohl die Membran der Sporen und Pollen schon im Anfang des 19. Jahrhunderts die Aufmerksamkeit der Chemiker fand, unter denen John[1]) und dann Braconnot[2]) ihr den Namen *Pollenin* gaben, mangelt es bis heute an soweit gehenden chemischen Untersuchungen, daß mit diesem Namen ein chemischer Begriff zu verbinden wäre. Die

[1]) Schweigg. Journ. 12 (1814). [2]) Ann. chim. phys. 2, 42 (1829).

Digitized by Google

beiden genannten Forscher beobachteten bereits die besondere Widerstandsfähigkeit des Pollenins gegen chemische Agentien. Berzelius[1]) hebt am Pollenin die Unlöslichkeit in Lösungsmitteln und Alkalien, sowie die Eigenschaft, mit großer Lebhaftigkeit zu brennen, besonders hervor. Etwas genauer hat das Pollenin am Beispiel der Membran von *Lycopodium clavatum* („Bärlappsamen") Langer[2]) zu kennzeichnen versucht, indem er vorher mit Quarzsand zerriebene und mit Chloroform erschöpfend extrahierte Sporen der Kalischmelze unterwarf. Die Sporen wurden durch diese Behandlung zum größten Teil in braune, stickstofffreie, harzige Produkte von saurer Reaktion verwandelt. Er hält diese Substanzen für die Zellmembran der Sporen, das Pollenin. Die Tatsache, daß die Membran der Sporen und Pollen sehr widerstandsfähig gegen konz. Schwefelsäure ist, hat viele Pflanzenhistologen dazu veranlaßt, sie mit den verkorkten und cutinisierten Membranen in Verwandtschaft zu bringen.[3]) Diese vermutete Verwandtschaft zwischen der Membran der Sporen und Pollenkörner und den cutinisierten und verkorkten Membranen der Blätter und Rinden war es, die uns zur Erweiterung der Untersuchungen des einen von uns über den Kork[4]) auch eine nähere Kennzeichnung jener Membranen wünschenswert machte. Da die Sporen von *Lycopodium clavatum* leicht erhältlich sind, haben wir vorerst unsere Untersuchungen auf diese ausgedehnt.

Zur Gewinnung der Membran haben wir anfangs versucht, durch erschöpfende Extraktion mit Lösungsmitteln zum Ziele zu kommen. Aus allen Literaturangaben geht hervor, daß sich die Sporen nur sehr schwer durch Äther bzw. Chloroform von ihrem hohen Fettgehalt befreien lassen. Erst das Zerstören des Zellgefüges durch Verreiben mit Quarzsand hat

[1]) Lehrb. 3. Aufl. 6, 473 (1837).

[2]) Über Bestandteile der Lycopodiumsporen. Diss. Erlangen 1889.

[3]) Vgl. A. Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie, 1. Abt. 2, 472; Fr. Czapek, Biochemie der Pflanzen, 3. Aufl. 1, 702 (1925).

[4]) Helv. 10, 346 (1927); 11, 272 (1928).

Digitized by Google

Langer zum Ziele geführt. Da diese Methode für uns nicht in Frage kam, so haben wir nach anderen Lösungsmitteln gesucht und mit Eisessig oder Pyridin, wenn auch erst nach langwieriger Extraktion, gute Erfolge erzielt. Während Langer durch Chloroform aus den zerriebenen Sporen 49 Proc. extrahieren konnte, gelingt es mit Eisessig 56 Proc. ohne Zerstörung des Zellgefüges zu entfernen. Die verbleibende Membran haben wir auf ihr Verhalten gegen konz. Mineralsäuren, Kalilauge und schmelzendes Kaliumhydroxyd untersucht. Wir mußten dabei feststellen, daß dieser Sporenrückstand noch uneinheitlich ist. Beim Kochen mit Kalilauge zeigt der ammoniakalische Geruch, daß noch Stickstoffverbindungen vorhanden sind. Außerdem gaben die mit Eisessig ausgezogenen Sporen eine Farbreaktion mit alkoholischem Eisenchlorid, die wir auf gebundene Hydrokaffeesäure zurückführen konnten, deren Gewinnung aus den Sporen kürzlich von uns beschrieben wurde.[1]) Wir haben dann das Eiweiß und die Hydrokaffeesäure durch Behandlung der mit Eisessig extrahierten Sporen mit konz. Salzsäure oder Kalilauge entfernt. Hierbei stellten wir fest, daß die vorhergehende Extraktion mit Eisessig überflüssig ist. Man erhält durch längeres Kochen mit 5-proc. Kali- oder Natronlauge und anschließender Extraktion durch Alkohol und Äther eine von Stickstoff und Hydrokaffeesäure vollkommen freie Membran, die unter dem Mikroskop das noch ganz unveränderte Bild der Lycopodiumsporen zeigt, und die 25 Proc. der Handelsware ausmacht.

Die so gewonnene Membran erwies sich in allen Lösungsmitteln unlöslich. Durch die Kalischmelze konnte sie größtenteils in alkalilösliche, braune Substanzen übergeführt werden, die sich durch ihr unterschiedliches Verhalten gegen Äther, Alkohol und Eisessig trennen ließen. Diese Membran zeigte ebenso wie das Ausgangsmaterial keine Gelbfärbung mit Anilinsalz und keine Rotfärbung mit Phloroglucin–Salzsäure. Dies beweist, daß die Membran weder

[1]) Helv. **10**, 472 (1927).

Digitized by Google

aus Lignin besteht, noch dieses enthält. Beim Behandeln mit Schulzes Reagens trat weder Auflösung noch wesentliche Gewichtsveränderung ein. Dies Verhalten beweist nochmals die Abwesenheit von Lignin, das von diesem Reagens sehr glatt zerstört wird, beweist aber auch, daß dies Reagens durchaus nicht alle Bestandteile der Zellwand außer Cellulose zerstört.[1]) Die mit Schulzes Reagens behandelte Membran gab keine makroskopisch sichtbare Blaufärbung mit Chlorzink–Jodlösung, bestand also nicht aus Cellulose.

Schien somit das Verhalten der mit Kalilauge erschöpfend extrahierten Sporen gegenüber zahlreichen Reagentien auf einheitliche Natur hinzudeuten, so ergab die Behandlung mit konz. Salpetersäure bzw. Diacetyl-o-Salpetersäure, die noch immer zusammengesetzte Natur der erhaltenen Membran. Unter starker Wärme- und Stickoxydentwicklung wird die Membran zu einer gelbroten Lösung, die durch helle Flocken getrübt ist, gelöst. Die abfiltrierten und ausgewaschenen Flocken gaben nunmehr Cellulosereaktionen. Daß diese aber nicht zufälligen Verunreinigungen entspringt, zeigt die mikroskopische Untersuchung. Man sieht völlig durchsichtige, aber die unveränderte Form der Sporen zeigende Gebilde mit ihrem kennzeichnenden Leisten- und Maschenwerk. Dieses Ergebnis steht im guten Einklang mit den Anschauungen der Pflanzenhistologen, die drei verschiedene Schichten der Sporenmembran unterscheiden.[2]) Das äußerste, zarte Häutchen liegt auf dem Leistenwerk des Exosporiums auf, es ist durch Wasser nicht benetzbar und besteht vermutlich aus cutin- oder wachsartigen Substanzen. Die eigentliche resistente Membran besteht aus zwei Schichten, einem Exosporium, das nach der Behandlung mit Kalilauge durch Jod und Schwefelsäure braun gefärbt wird und einem dem

[1]) Ebensowenig wird durch Behandlung mit Glycerin und Kaliumhydroxyd die Membran wesentlich verändert. Da dies Reagens zur Bestimmung der Rohfaser dient, unter der Cellulose verstanden wird, ist gegebenenfalls auf das Vorhandensein solcher Membranen zu achten.

[2]) Vgl. A. Tschirch, Handbuch der Pharmakognosie a. a. O.

Digitized by Google

Exosporium innen als feines Häutchen anliegendes Endosporium, das sich mit Jod und Schwefelsäure blau färbt. Durch Behandlung mit Salpetersäure kann also das Endosporium, das aus Cellulose besteht, erhalten werden.

Wir haben mit Hilfe der Diacetyl-o-Salpetersäure den Gehalt des Endosporiums an der mit Kalilauge extrahierten Membran zu durchschnittlich 8,3 Proc. bestimmt. Kontrollversuche mit reiner Cellulose, die unter den gleichen Bedingungen gehalten wurden, ergaben einen Gewichtsverlust von 1—2 Proc., so daß obiger Wert auf 8,4 Proc. erhöht werden müßte. Die das Endosporium bildende Cellulose löste sich in Schweizers Reagens und wurde acetolytisch in Octacetylcellobiose vom Schmelzp. 222° übergeführt, die mit Octacetyl-cellobiose aus Baumwolle keine Schmelzpunktsdepression gab. Der gefundene Wert steht in ganz guter Übereinstimmung mit dem Gewichtsverlust, den die Membran erleidet, wenn die darin enthaltene Cellulose durch Mineralsäuren verzuckert wird. Wir erhielten durch Behandlung mit Salzsäure (D. 1,21) den Wert 9,2 Proc. Diese Werte entsprechen einem Cellulosegehalt von 2,2 bzw. 2,0 Proc. der Handelsware oder 2,4 bzw. 2,2 Proc. der sandfreien, trocknen Sporen.

Die Sporen sind also ebenso wie die Korkzellen von *Quercus suber* sehr arm an Cellulose, die wohl auch in diesem Falle das eigentliche Zellgerüst vorstellen dürfte.

Durch Verzuckerung mit überrauchender Salzsäure erhielten wir nach vergeblichen Versuchen der Acetylierung und der Lösung in Schweizers Reagens ein cellulosefreies Produkt, das aber stets — je nach der Einwirkungsdauer — einen kleinen Chlorgehalt (0,5—3 Proc.) aufwies. Dieses Chlor muß chemisch gebunden sein, da es sich nicht durch Auswaschen mit Sodalösung entfernen läßt. Leicht wird es aber durch Kochen mit verdünnten Laugen herausgenommen. Man erhält so ein gelbes, schwach bräunliches Pulver, während die ursprünglichen Sporen blaßgelb sind. Trotz aller Bemühungen ließen sich die aschegebenden Verunreinigungen nicht ganz entfernen. Unser bestes Produkt enthielt noch 0,9 Proc. Asche. Da der Aschengehalt der trocknen, sandfreien Sporen etwa 1 Proc. beträgt, entspricht 1 Proc. Asche der Sporenmembran nur noch 0,2 Proc. des Ausgangsmaterials.[1]) Abgesehen vom Aschengehalt

[1]) Neuerdings haben wir durch Behandlung mit Flußsäure den Aschengehalt auf 0,1—0,2 Proc. herunterbringen können. Vgl. nächste Mitteilung.

Digitized by Google

zeigt die so dargestellte Membran durchaus einheitliches Verhalten. Wir nennen sie *Sporonin.* Der Gehalt der sandfreien, trocknen Sporen an Sporonin beträgt 23,8 Proc., der der Handelsware 21,4 Proc.

Das Sporonin brennt mit stark rußender Flamme Unter dem Mikroskop zeigt es das unveränderte Gefüge der Lycopodiumsporen, deren Exosporium es bildet. Seine Haupteigenschaften sind: die völlige Unlöslichkeit in allen Lösungsmitteln und seine ungewöhnliche Widerstandsfähigkeit gegen Mineralsäuren und konz. Alkalilaugen und Hitze. Es zersetzt sich erst merklich um 300°, um zwischen 340° und 360° unter Auftreten eines kennzeichnenden brenzligen Geruches in eine schwarze, pechartige Masse überzugehen. Von Oxydationsmitteln wie konz. Salpetersäure, Kaliumpermanganat, Chromsäure und rauchender Schwefelsäure wird es dagegen leicht angegriffen. Chlor und Brom führen es leicht in halogenhaltige Körper über. Das Sporonin ist frei von Schwefel und Stickstoff. Es enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, und zwar im Verhältnis 3,33 : 5,28 : 1,0, woraus als kleinste Bruttoformel $C_{10}H_{16}O_3$ erhalten wird.

Der hohe Sauerstoffgehalt veranlaßte uns, vorerst der Funktion der Sauerstoffatome nachzugehen, wobei wir gleichzeitig hofften, daß eins der erhaltenen Derivate in irgendeinem Lösungsmittel löslich sei.

Völlig negativ verliefen bisher unsere Versuche, im Sporonin Carboxyl- oder Carbonylgruppen aufzufinden. Weder durch Titration noch durch Veresterung unter mannigfach gewechselten Bedingungen ließ sich irgendein Anhalt für das Vorliegen von Carboxylgruppen gewinnen.

Die Behandlung des Sporonins mit Anilin, Phenylhydrazin Hydroxylamin und Semicarbazid ergab weder bei langer Einwirkung bei Zimmertemperatur, noch beim vielstündigen Erwärmen, beim Anilin selbst nicht bei langem Kochen mit dem unverdünnten Reagens, eine Spur Stickstoff in dem auch gewichtsmäßig nahezu unverändert zurückerhaltenen Sporonin. Dasselbe unbefriedigende Ergebnis hatte die Einwirkung von Phenyl-iso-cyanat und von p-Toluol-sulfonsäure-chlorid, sowie der Versuch zur Darstellung eines Xanthogenates.[1])

[1]) Vgl. zu diesen Versuchen Diss. Huggler. Bern 1927.

Digitized by Google

Indessen ließ sich das Sporonin acetylieren, als wir es mehrere Stunden mit Essigsäure-anhydrid kochten; mit Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid in Pyridin war auch beim Erhitzen der Lösungen auf dem Wasserbad keine Acylierung erreicht worden. Wir erhielten nun ein ebenfalls noch ganz unlösliches Acetylprodukt, das das unveränderte Gefüge des Ausgangsmaterials zeigend, einen Acetylgehalt von 13,1 Proc. besaß. Allerdings war die Acetylierung mit einer auffälligen Farbänderung des Sporonins nach Rotbraun verknüpft und setzte ziemlich plötzlich nach etwa zweistündigem Kochen ein, so daß in Zusammenhang mit den Analysendaten auf eine tiefgreifende Konstitutionsänderung geschlossen werden muß, da das Acetyl- sowie sein Verseifungsprodukt auffällig niedrigen Wasserstoffgehalt zeigen. Immerhin wird das Vorhandensein von Hydroxylgruppen vorläufig anzunehmen sein.

Eine weitere Bestätigung dieser Vermutung gibt vielleicht die Methylierung mit Dimethylsulfat und Alkali. Bisher konnten wir zwar nur einen Methoxylgehalt von 2,3 Proc. erreichen, wobei noch zu beachten ist, daß das Sporonin selbst einen geringen Methoxylgehalt von 1,25 Proc. zu besitzen scheint.

Beim Erhitzen des Sporonins auf 180—200° wird ohne sichtbare Veränderung Wasser abgespalten, das von alkoholischen Hydroxylgruppen stammen dürfte. Im besonderen könnte das thermische sowie das Verhalten gegen Acetanhydrid auf die Gegenwart tertiärer Hydroxylgruppen schließen lassen.[1])

Leichter und tiefgreifender als durch die geschilderten Reaktionen wird das Sporonin durch *Halogene*, von denen wir vorläufig *Brom* anwandten, verändert. Schon bei Zimmertemperatur wirkt dieses, mit Tetrachlorkohlenstoff verdünnt, energisch unter Auftreten von Bromwasserstoff ein, wobei der entstandene Bromkörper nicht nur Brom aufgenommen, sondern auch die Bestandteile des Wassers abgegeben hat. Zu einem noch höher bromierten, noch etwas sauerstoffärmeren Bromkörper kamen wir durch Eintragen von Sporonin in unverdünntes Brom. Bei der Verseifung mit Kalilauge erhielten wir aus beiden Brom-

[1]) H. Meyer, Lehrbuch der organ.-chem. Methodik S. 608, 613 (1922).

Digitized by Google

verbindungen einen immer noch bromhaltigen Körper, der wieder sauerstoffreicher war und bei erneuter Bromierung Brom aufnahm. Obwohl die Bromkörper, die von dunkelgelber bis dunkelbrauner Farbe sind und sich bereits bei 120° zu einer kohligen Masse zersetzen, ebenfalls noch das unveränderte Bild der Sporen geben, hat die Aufarbeitung der Waschflüssigkeiten gezeigt, daß bei der Bromierung, besonders in unverdünntem Brom, bromhaltige Verbindungen aus dem Sporonin abgespalten werden. Dieselbe Beobachtung machten wir dann nochmals bei der Verseifung der Bromkörper. Durch längeres Kochen mit Jodwasserstoffsäure erhielten wir zwar keinen ganz sauerstofffreien, aber doch schon recht sauerstoffarmen Körper, der zudem Jod enthielt. Die Bestimmung der Jodzahl des Sporonins nach Hanuš ergab eine Jodaufnahme von 10,03 Proc. Ob diese auf das Vorhandensein einer Doppelbindung hindeutet oder einer Substitution ihre Entstehung verdankt, bleibe vorläufig dahingestellt. Weiter unten werden wir auf die Halogenverbindungen des Sporonins noch zurückkommen. Die bei der Bromierung nicht abgebaute Membran ist immer noch völlig unlöslich.

Wie schon erwähnt, ist das sonst so resistente Sporonin gegen *Oxydationsmittel* recht empfindlich. Unsere Hoffnung, mit Hilfe der Oxydation Zwischen- oder Endprodukte zu fassen, die einigen Anhalt über die Konstitution des Sporonins geben, wurde bisher nicht erfüllt. Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischem Medium erhielten wir an Oxalsäure ungefähr 30 Proc. des Ausgangsmaterials, daneben konnte nur sehr viel Kohlendioxyd festgestellt, Essigsäure aber nicht aufgefunden werden. In saurem Medium wurde überhaupt nur Kohlendioxyd festgestellt. Dasselbe Ergebnis hatte eine Oxydation mit Chromsäure in Eisessig. Nicht soweit wie durch diese Oxydationsmittel wurde das Sporonin durch Salpetersäure oxydiert, ein Mittel, das wir ja zur Isolierung der Cellulosemembran benutzten. Neben ungefähr 20 Proc. Oxalsäure entstehen Gemische in Wasser nicht, wohl aber in einigen organischen Lösungsmitteln löslicher Produkte,

Digitized by Google

die unter Gelbbraunfärbung in Alkalien löslich sind, also sauren Charakter aufweisen. Aber diese teils öligen, teils harzigen zersetzlichen Produkte widerstanden bisher jeder näheren Charakterisierung. Mildere Oxydationsmittel führen, wie wir uns am Beispiele von Wasserstoffperoxyd in Eisessig überzeugten, selbst bei wochenlanger Einwirkung nur zu einer Aufnahme von Sauerstoff oder von Hydroxylgruppen ins Sporonin, wobei die bräunliche Farbe in die hellgelbe der ursprünglichen Sporen übergeht. Die Kalischmelze führt in Übereinstimmung mit den Versuchen Langers zwar zur Bildung teils alkalilöslicher, teils harziger, anfangs kautschukartiger brauner Produkte, deren Untersuchung wir aber, da sie wenig erfreuliche Eigenschaften haben und recht uneinheitlich zu sein scheinen, vorläufig zurückgestellt haben. Die sonst reaktionsfähigeren Bromprodukte zeigen dagegen eine bemerkenswerte Resistenz gegen konz. Salpetersäure, von der sie sehr langsam zu in Salpetersäure unlöslichen, salbenartigen Produkten abgebaut werden.

Wir haben schließlich das Sporonin durch die Zinkstaubdestillation und die Dehydrierung mit Schwefel näher zu kennzeichnen versucht. Doch scheinen uns beide Operationen, die wir mannigfach variierten, infolge sehr geringer Materialausbeuten wenig Aussicht auf Erfolg zu haben.

Soweit sich Schlüsse aus dem bisher vorliegenden Untersuchungsmaterial über die Konstitution des Sporonins ziehen lassen, wird man diesen nur richtungsgebenden Einfluß zuerkennen dürfen. Die erste Frage wird sein, ob man dem von uns dargestellten Präparate eine individuelle Einheitlichkeit zusprechen kann. Wir sind bei der Unlöslichkeit und der amorphen Natur des Stoffs vorläufig einzig auf die Analysendaten angewiesen, die an Überzeugungskraft gewinnen können, wenn Präparate auf etwas voneinander abweichendem Weg gewonnen, gleichwohl identische Werte geben. In dieser Hinsicht haben wir bisher recht erfreuliche Übereinstimmung gefunden.[1]) Trotzdem

[1]) Vgl. z. B. Bromsporonin I, II und III.

Digitized by Google

wollen wir nicht behaupten, daß unser Sporonin das ganz unveränderte Primärsporonin der Sporen darstellt, und daß es ein durchaus einheitlicher Körper ist. Denn das Primärsporonin ist hellgelb, während unser Sporonin — nach der HCl-Behandlung — bräunlich ist und etwas Chlor enthält, das erst durch Verseifung mit Alkalien wieder entfernt wird. Immerhin haben wir analytisch am Sporonin und seinen Derivaten keinen Unterschied feststellen können, gleichgültig, ob wir von einem Salzsäuresporonin von 0,5 oder 3 Proc. Chlorgehalt ausgegangen sind. Zur Klärung dieser Frage versuchen wir auf einem anderen Wege zu einem von Cellulose freien Präparate zu gelangen.

Bei der Beurteilung der Derivate ist weiter nicht zu vergessen, daß unsere chemischen Eingriffe selten quantitativ in einer Richtung verlaufen, so daß bei jeder folgenden Operation die Unsicherheit über die Einheitlichkeit eines Präparates wachsen muß, wenn infolge der völligen Unlöslichkeit Reinigungs- und Trennungsmethoden versagen.

Die Auswertung einer großen Anzahl von Analysen des Sporonins mit wechselndem Aschengehalt ergibt nun ein konstantes Verhältnis von Kohlenstoff zu Wasserstoff wie 1 zu 1,6, also das Verhältnis, das für Terpene charakteristisch ist. Das Verhalten des Sporonins steht mit der Auffassung, daß es ein Terpenderivat ist, gut im Einklang. Ob es zum Kautschuk in näherere Beziehung gesetzt werden muß, können erst weitere Untersuchungen klären. Auf Grund der Dehydrierungsversuche scheint uns das Sporonin keinen sechsgliedrigen Kohlenstoffkern zu enthalten. Äußerlich hat es eine gewisse Ähnlichkeit mit einem von Staudinger und Widmer[1]) beschriebenen Oxydo-kautschuk von der Bruttoformel $(C_{10}H_{16}O_2)$. Unsere Depolymerisationsversuche ebenso wie die Einwirkung von Ozon sind noch nicht abgeschlossen, erstere aber erinnern ebenfalls an das Verhalten des Kautschuks.

Keine Auskunft geben unsere bisherigen Untersuchungen darüber, ob dem Sporonin ein einheitlicher Grundkörper

[1]) Helv. 9, 541 (1926).

Digitized by Google

zugrunde liegt, wie er z. B. für Cellulose und Kautschuk angenommen wird, oder ob das Sporonin durch Polymerisation mehrerer ähnlicher Grundkörper, wie z. B. die Eiweißarten, entstanden ist. Daß es ein polymerer Körper ist, steht wohl außer Zweifel.

Im Sporonin tritt unseres Wissens zum ersten Male die im Pflanzenreiche so weit verbreitete Klasse der Terpene mit einiger Wahrscheinlichkeit membranbildend auf. Diese Hüllsubstanz dürfte an Beständigkeit von keiner anderen übertroffen werden.

Vom Suberin und Cutin, den kennzeichnenden Bestandteilen der verkorkten und cutinisierten Membranen der Angiospermen, unterscheidet sich das Sporonin durch seine Unverseifbarkeit durch Säuren und Alkalien und dadurch, daß es durch Anilin und Jod[1]) nicht abgebaut wird.

Sporonin, wie auch Pollenin, die Membransubstanz der Pollen, scheinen uns heute der chemischen Erforschung besonders wert, da sie in letzter Zeit steigende Bedeutung durch die Ausbreitung der „Pollenanalyse" gefunden haben, deren Grundlage die große Beständigkeit des Pollenins und Sporonins ist und mit deren Hilfe heute Vegetation und Klima vergangener Erdepochen rekonstruiert werden können.

Herrn Hans Vicari, der uns bei einigen Versuchen bestens unterstützte, sprechen wir auch hier unseren Dank aus.

Experimenteller Teil.

Bestimmung des Eisessigextraktes.

8,8545 g Handelsware[2]) wurden mit 500 ccm Eisessig auf dem Wasserbade erhitzt. Nach etwa 15 Stunden wurde der Eisessig durch einen Glasgoochtiegel dekantiert und die Extraktion mit neuem Lösungsmittel wiederholt. Nach sechs Extraktionen und einer Gesamtdauer von 100 Stunden wurden die Sporen durch den Tiegel filtriert, mit Wasser, Alkohol und Äther ausgekocht, filtriert und bei 100° in der Trockenpistole getrocknet. Wägungen im verschlossenen Glase. Im Trockenschranke dauert das Trocknen bis zur Gewichtskonstanz meist

[1]) Helv. **10**, 346 (1927); **11**, 272 (1928).

[2]) Sie enthielt 0,96 Proc. Quarzsand, 6,54 Proc. H_2O (75 Stunden bei 100°, 15 mm, erhitzt), 0,99 Proc. Asche. Vgl. dazu Dissert. Langer.

Digitized by Google

mehrere Tage. Der Rückstand wog 3,6529 g = 41,26 Proc. der Handelsware. Da im Gewichtsverlust von 58,74 Proc. 6,54 Proc. Feuchtigkeit enthalten sind, wurden 52,20 Proc. extrahiert. Bezieht man diese Zahlen auf sandfreie, trockene Sporen, so ergibt sich ein Rückstand von 43,56 Proc. und ein Extrakt von 56,44 Proc. Der Eisessig liefert nach dem Abdestillieren das gesamte Lycopodiumöl, das beim Erkalten durch Flocken getrübt wird.

Extraktion der Sporen mit Kalilauge.

5,1987 g Handelsware wurden mit 100 ccm 5-proc. Kalilauge 6 Stunden gekocht. Nach dem Erkalten wurde mit verdünnter Salzsäure angesäuert und durch einen Goochtiegel filtriert. Der Rückstand wurde je 3 mal mit Wasser und Alkohol ausgekocht. Er wog nach dem Trocknen 1,4558 g. Nach nochmaliger Wiederholung der ganzen Operationsfolge blieben noch 1,3053 g Rückstand = 25,15 Proc. der Handelsware oder 26,15 Proc. der trockenen, sandfreien Sporen.[1])

Zum selben Ergebnis kommt man bei der Behandlung der Handelsware mit rauchender Salzsäure (D = 1,19), indem man 10 Stunden am Rückflußkühler kocht, abfiltriert, mit verdünntem Alkali, Wasser und Alkohol kocht und trocknet.

Nach beiden Methoden erhält man völlig stickstofffreie, noch cellulosehaltige Membranen, die im Gegensatz zu den mit Eisessig extrahierten Sporen mit alkoholischem Ferrichlorid keine Grünfärbung geben, demnach frei sind von Hydrokaffeesäure.

Gewinnung der Cellulosemembran.

120 ccm Diacetyl-o-Salpetersäure und 20 ccm Eisessig werden in einer Kältemischung gekühlt und anteilsweise unter Umrühren 20 g extrahierte Sporen eingetragen. (Wird nicht gekühlt, so tritt plötzlich stürmische Reaktion ein). Die Sporen saugen die Flüssigkeit so stark auf, daß eine fast trockene Masse entsteht. Diese wird noch etwa 4 Stunden in der Kältemischung belassen und dann langsam auf Zimmertemperatur gebracht. Im Laufe einiger Tage wird die Masse flüssig, wobei eine geringfügige Gasentbindung zu beobachten ist. Die gelbrote, schleimige, durchsichtige Masse wird nach 6 Tagen mit Eisessig verdünnt und auf einem Glasgoochtiegel abgesaugt. Der dicke, schleimige

[1]) Schon Berzelius, a. a. O. hat durch Extraktion mit Kalilauge den resistenten Teil der Sporenmembran bestimmt. Er erhielt, wohl infolge zu kurzer Behandlungsweise, 89,5 Proc. „Pollenin".

Digitized by Google

Rückstand wird je 3 mal mit Eisessig, verdünntem Ammoniak, Wasser und Alkohol ausgekocht, mit Äther gewaschen und getrocknet. Es bleibt ein loses, schwach graues oder gelbliches Pulver. Unter dem Mikroskop zeigt es das Bild der Sporen.

0,6649 g Subst. gaben 0,0729 g Rückstand. — 0,0727 g Rückstand gaben 0,0188 g Asche. — 0,6274 g Subst. gaben 0,627 g Rückstand. — 0,0595 g Rückstand gaben 0,0126 g Asche.

Aschengehalt des Rückstandes: 25,9, 21,2 Proc.
Cellulosegehalt der Membran: 8,37, 8,05 „

Der Rückstand löst sich größtenteils in Schweizers Reagens, färbt sich mit Chlorzink–Jodlösung blau, so daß er als Cellulose angesprochen werden darf, zumal er nach der Acetolyse in guter Ausbeute Octacetyl-cellobiose vom Schmelzp. 222° lieferte, die mit Octacetyl-cellobiose aus Baumwolle keine Depression ergab.

Der Gewichtsverlust trockener Cellulose (Filtrierpapier) betrug nach der gleichen Behandlung 1,2 Proc.

Wir haben weiter den Cellulosegehalt auch indirekt durch Verzuckerung nach Willstätter und Zechmeister bestimmt.

3,4542 g Membran = 3,2694 g trockene, aschefreie Substanz wurden mit 40 ccm Salzsäure (D = 1,214) 17 Stunden in verschlossener Flasche stehen gelassen. Nach dem Verdünnen, Abfiltrieren, Auswaschen und Trocknen blieb ein Rückstand von 3,1746 g. Das erste Filtrat reduzierte Fehlingsche Lösung. Um festzustellen, ob die Verzuckerung vollständig war, wurde das Verfahren wiederholt. Es blieben 3,0910 g Rückstand, der 2,9683 g aschefreier Substanz entspricht. Die Abnahme entspricht mithin 0,3011 g = 9,20 Proc. der aschefreien Membran. Die direkte Bestimmung mit Salpetersäure hatte im Mittel 8,3, diese indirekte 9,2 Proc. Cellulose ergeben. Diese Werte entsprechen 2,23 Proc. bzw. 2,01 Proc. der Handelsware und 2,40 Proc. bzw. 2,17 Proc. der sandfreien, trockenen Sporen.

Gewinnung des Sporonins.

500 g Handelsware werden mit 3 Liter 5-proc. Kali- oder Natronlauge 6 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nun wird mit Salzsäure angesäuert und durch ein Leinenfilter scharf abgesaugt. Alkalische Filtration ist wegen heftigen Schäumens nicht empfehlenswert. Aus diesem

Digitized by Google

Filtrate kann durch Ausäthern leicht die Hydrokaffeesäure gewonnen werden. Der Rückstand wird 1 mal mit Wasser und 3 mal mit Alkohol ausgekocht und abgesaugt. Die alkoholischen Filtrate enthalten den größten Teil des Lycopodiumöls. Dann wird die ganze Operation noch einmal wiederholt, mit dem Unterschied, daß mit Wasser bis zum Verschwinden der Cl-Reaktion ausgekocht wird. Nach dem Trocknen bei 100° bleiben ungefähr 23—25 Proc. der Handelsware. Durch vorsichtiges Dekantieren bei den verschiedenen Filtrationen kann man, allerdings auf Kosten der Ausbeute, den Sand zum größten Teil entfernen.

Der getrocknete Rückstand wird nun mit 1,5 Liter Salzsäure (D = 1,212) 10 Stunden auf der Schüttelmaschine in gut verschlossener Flasche geschüttelt und nach 10 bis 12 Stunden stehen gelassen. Das Schütteln ist notwendig, da die Membran in der Salzsäure sonst harte Klumpen bildet, die nur schwer verzuckert werden und sich auch schwierig zerkleinern lassen. Man kann aber auch die Membran mit Salzsäure (D = 1,19) zu einem dünnen Brei verrühren und unter dauernder Eiskühlung etwa 20 Stunden trockene gasförmige Salzsäure einleiten. Von der Vollständigkeit der Verzuckerung überzeugt man sich durch Entnahme einer kleinen Probe, die nach dem Auswaschen mit Wasser mit 60-proc. Salpetersäure erwärmt wird. Ist die Verzuckerung beendet, so dürfen in der Säure keine Celluloseflocken auftreten.

Die dunkelbraune Masse wird nun in viel Wasser eingegossen, über Filterleinen abgesaugt — zur Vermeidung der Verunreinigung mit Filterfasern — mit Wasser gewaschen und darauf zur Entfernung des substituierten Chlors 2 mal je 3 Stunden mit 5-proc. Natronlauge gekocht. Nach dem Absaugen, wobei ein bräunliches Filtrat erhalten wird, wird der dunkelgelbe Rückstand je 3 mal mit verdünnter Salzsäure, Wasser und Alkohol ausgekocht, schließlich mit Äther gewaschen und bei 100° getrocknet. Man erhält so gegen 100 g Sporonin, schwach braungelb gefärbt, mit einem Aschengehalt unter 1 Proc.[1])

[1]) Die trockenen, sandfreien Sporen enthalten nach unserer und

Digitized by Google

Durch Erhitzen mit Phosphorsäure (D = 1,7) wird das Sporonin dunkelbraun. Mit Methanol + HCl, 20-proc. Kalilauge + Glycerin, 10-proc. Kalilauge, 20-proc. Kalilauge + Pyridin im Rohr auf 150—170° erhitzt, trat außer Verfärbung keine sichtbare Veränderung ein.

Sämtliche Sporonine und seine Derivate, soweit sie noch die unveränderte Struktur der Sporen haben, sind sehr oberflächenaktiv und müssen für Analysen im Vakuum mindestens 24 Stunden getrocknet und über Phosphorpentoxyd aufbewahrt werden. Zu allen Analysen wurden von den fraglichen Substanzen zwei Aschenbestimmungen ausgeführt. Die Asche wurde jeweils von der Einwage abgezogen.

0,1396 = 0,1320, 0,1594 = 0,1503, 0,1707 = 0,1689, 0,1327 = 0,1313, 0,1413 = 0,1411[1]), 0,1410 = 0,1408 g a.-fr.[1]) Subst.: 0,3156, 0,3598, 0,4047, 0,3132, 0,3378, 0,3371 g CO_2, 0,1017, 0,1188, 0,1295, 0,1019, 0,1080, 0,1071 g H_2O.

$(C_{10}H_{16}O_3)_x$ Ber. C 65,17 H 8,76
Gef. C 65,20, 65,31, 65,37, 65,08, 65,31, 65,20
„ H 8,62, 8,84, 8,58, 8,68, 8,57, 8,50

0,3654 = 0,3618, 0,2836 = 0,2808 g a.-fr. Subst.: 0,0346, 0,0274 g AgJ.
Gef. CH_3O 1,25, 1,27.

Zur *Methoxylbestimmung* war das Sporonin zur Entfernung etwa hartnäckig zurückgehaltenen Alkohols oder Äthers mehrfach mit Wasser auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft worden.

Einige Gramm Sporonin wurden in einem Kolben aus schwer schmelzbarem Glase unter stetem Umrühren mit einem Thermometer im Metallbade erhitzt:

Bei 180° Innentemperatur verfärbt sich das Sporonin und Wassertropfen treten an den kälteren Stellen des Gefäßes auf. Bei 300° erst macht sich ein kennzeichnender, schwacher Zersetzungsgeruch bemerkbar. Bei 340° tritt unter Dunkelfärbung des Sporonins Rauch und deutlicher Geruch auf. Gegen 360° setzt starke Zersetzung unter erneuter Wasserabscheidung ein, wobei eine schwarze, pechartige, klebrige Masse entsteht.

Mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen Schwefelsäure tritt langsam fortschreitende Verfärbung ein, die nach einiger Zeit in ein schmutziges, blasses Grün übergeht.

---

früherer Autoren Ermittlung: Asche 1,0, Öl 50,8, Zucker 2,2, Eiweiß 7,7, Hydrokaffeesäure 5,0, Cellulose 2,3, Sporonin 23,8 Proc. Im Rest von 8,2 Proc. dürften auf Grund unserer qualitativen Versuche erhebliche Mengen von Pentosen bzw. Pentosanen enthalten sein.

[1]) Mit Flußsäure gereinigt.

Digitized by Google

Anhydrosporonin.

2 g Sporonin wurden mit 60 ccm Glycerin und 2 g Kaliumhydroxyd auf 284° erhitzt und einige Zeit auf dieser Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten wurde der Kolbeninhalt mit Wasser verdünnt, filtriert und der Rückstand mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther ausgekocht, filtriert und getrocknet. Das Anhydrosporonin besitzt die gelbe Farbe des Sporonins.

0,1730 = 0,1705, 0,1802 = 0,1776 g a.-fr. Subst.: 0,4358, 0,4550 g CO_2, 0,1319, 0,1394 g H_2O.

$C_{90}H_{132}O_{21}$	Ber. C 69,72		H 8,59
	Gef. „ 69,73, 69,89		„ 8,66, 8,78.

Acetylierung und Methylierung des Sporonins.

5 g Sporonin wurden mit 100 ccm Essigsäureanhydrid 4 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach 2stündigem Kochen trat Dunkelfärbung ein. Nach dem Eingießen in Wasser und Zersetzung des Anhydrids wurde mehrfach mit Wasser, Alkohol und Äther ausgekocht, filtriert und getrocknet. Es blieb ein rotbraunes Pulver im Gewichte von 6 g.

0,1716 = 0,1685, 0,1776 = 1744 g a.-fr. Subst.: 0,3930, 0,4066 g CO_2, 0,1071, 0,1106 g H_2O.

Gef. C 63,63, 63,60 H 7,11, 7,10.

1,0825 = 1,0630 g a.-fr. Subst.: 32,3 ccm $^n/_{10}$-KOH = 13,06 Proc. Acetyl.

Einige Gramm Acetylprodukt wurden mit viel überschüssiger 10-proc. Natronlauge 6 Stdn. am Rückflußkühler gekocht und filtriert. Das Filtrat war bräunlich und wurde beim Ansäuern unter leichter Trübung gelb. Der unlösliche Rückstand wurde mehrmals mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther ausgekocht. Er stellte nach dem Trocknen ein rotbraunes Pulver dar, das unter dem Mikroskop das unveränderte Bild der Sporen zeigte.

0,1364 = 0,1343, 0,2100 = 0,2067 g a.-fr. Subst.: 0,3275, 0,5039 g CO_2, 0,0974, 0,1420 g H_2O.

Gef. C 66,52, 66,51 H 8,12, 7,71.

Digitized by Google

5 g Sporonin wurden in 400 ccm 20-proc. Natronlauge zum Sieden erhitzt und unter kräftigem Schütteln mit kleinen Anteilen Dimethylsulfat versetzt bis zur schwach alkalischen Reaktion. Nach dem Ansäuern wurde 5 mal mit Wasser ausgekocht. Dann wurde noch einigemal mit Wasser auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Die getrocknete Substanz unterschied sich nicht vom Sporonin.

0,3394 = 0,3361, 0,2776 = 0,2748 g a.-fr. Subst.: 0,0543, 0,0513 g AgJ.
Gef. CH_3O 2,13, 2,30.

Halogenierungen des Sporonins.

Bromsporonin I.

5 g Sporonin wurden in trocknem Tetrachlorkohlenstoff — etwa 40 ccm — aufgeschlämmt und mit 30 g Brom versetzt. Es trat unter geringer Erwärmung eine anfangs schwache HBr-Entwicklung auf. Nach 6tägigem Stehen wurde das noch überschüssiges Brom enthaltende Reaktionsgemisch über Leinen abgesaugt und mit Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Alkohol, Wasser, Alkohol und Äther mehrfach ausgekocht. Tetrachlorkohlenstoff und Äther enthielten nach der Entfernung des gelösten Broms mit Bisulfitlösung wenig eines bräunlichen Öles. Das unlösliche, dunkelgelbe Bromprodukt wurde bei 50—60° getrocknet, da es sich bei höherer Temperatur zersetzt. Bei 120° geht es unter starker HBr-Entwicklung in eine schwarze kohlige Masse über. Die Ausbeute an Bromsporonin I beträgt 8,8 g.

0,1479 = 0,1451, 0,1518 = 0,1489, 0,2076 = 0,2043[1]), 0,1144 = 0,1126[1]), 0,1270 = 0,1246, 0,1921 = 0,1885, 0,1809 = 0,1780[1]), 0,1126 = 0,1108 g[1]) a.-fr. Subst.: 0,1910, 0,1967, 0,2697, 0,1467 g CO_2, 0,0534, 0,0508, 0,0741, 0,0321 g H_2O, 0,1455, 0,2190, 0,2079, 0,1300 g sandfreies AgBr.

Gef. C 35,91, 36,04, 36,01, 35,76 H 4,13, 3,82, 4,06, 3,19.
Br 49,69, 49,44, 49,70, 49,93.

Bromsporonin II.

10 g Sporonin wurden mit 100 g Brom verrührt und in verschlossener, mit Chlorcalciumrohr versehener Flasche

[1]) Diese Werte stammen von einem Versuch, der 6 1/2 Wochen ausgedehnt war.

Digitized by Google

10 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Unter HBr-Entwicklung nnd mäßiger Erwärmung quoll das Sporonin auf. Nach beendeter Einwirkung wurde mit Tetrachlorkohlenstoff verdünnt, durch Leinen filtriert und wiederholt in Äther eingetragen und abgesaugt. Nach dem Entfernen des überschüssigen Broms aus den Mutterlaugen, wurden diese eingedampft. Es blieb ein rotbraunes, stechend riechendes Öl im Gewichte von 7,5 g. Der unlösliche Rückstand wurde, wie oben beim Bromsporonin I geschildert, aufgearbeitet.

Das Bromsporonin II stellt ein hellbraunes, sich ebenfalls bei 120° lebhaft zersetzendes Pulver dar, das unter dem Mikroskop die unveränderte Struktur der Sporen zeigt.

Ein Versuch, der über $2^1/_2$ Monate ausgedehnt wurde, lieferte dasselbe Bromsporonin II.

Die Bromsporonine werden von Salpetersäure im Gegensatz zum Sporonin nur sehr langsam verändert. Sie gehen in hellgelbe, salbenartige Körper über. Ein derartiges Produkt, das durch sechswöchige Einwirkung von Salpetersäure (D = 1,52) erhalten wurde, erwies sich als unlöslich in Wasser, Eisessig, Alkohol und Chloroform, teilweise löslich in Aceton, Äther und Essigester und leicht löslich mit intensiv gelber Farbe in Alkalien.

0,1086 = 0,1064, 0,2116 = 0,2073, 0,1862 = 0,1824, 0,2655 = 0,2601, 0,1733 = 0,1698 g a.-fr. Subst.: 0,1075, 0,2068, 0,1805 g CO_2, 0,0245, 0,0473, 0,0407 g H_2O, 0,3907, 0,2550 g sandfreies AgBr.

Gef. C 27,56, 27,22, 27,00 H 2,58, 2,55 2,49 Br 63,92, 63,91.

Verseifung der Bromsporonine I und II.

Bromsporonin III.

6,5 g Bromsporonin I wurden 5 Tage mit 10-proc. Natronlauge stehen gelassen, dann 5mal je 5 Stunden mit jeweils erneuerter Lauge gekocht. Hierbei trat ein eigenartiger, an Obst erinnernder Geruch auf. Die Lauge war anfangs dunkel, aber selbst nach der fünften Kochung noch schwach gefärbt. Die vereinten alkalischen Filtrate gaben beim Ansäuern eine Trübung und langsam bildeten sich Flocken, die von Äther teilweise aufgenommen wurden. Der Verseifungsrückstand, der eine leuchtende rotbraune Farbe hatte, wurde mit verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol

Digitized by Google

und Äther mehrfach ausgekocht und gewaschen. Getrocknet bildet er ein leuchtend rotbraunes, halogenhaltiges Pulver.

Ausbeute 2,3 g. Das Bromsporonin III zersetzt sich erst gegen 330°.

0,1549 = 0,1533, 0,1606 = 0,1569, 0,1893 = 0,1849, 0,1700 = 0,1660 g a.-fr. Subst.: 0,3242, 0,3385 g CO_2, 0,0799, 0,0767 g H_2O, 0,0650, 0,0606 g sandfreies AgBr.

Gef. C 58,46, 58,85 H 5,91, 5,47 Br 14,96, 15,54.

Die Verseifung des Bromsporonins II scheint denselben Bromkörper zu liefern, wie folgende Analyse zeigt:

0,1141 = 0,1032 g a.-fr. Subst.: 0,2219 g CO_2, 0,0542 g H_2O.

Gef. C 58,66 H 5,88.

Bromsporonin IV.

2,3 g Bromsporonin III wurden in derselben Art bromiert, wie für das Bromsporonin I beschrieben. Bromwasserstoff tritt nicht auf. Der erhaltene Bromkörper, der von dunkelbrauner Farbe war, wurde in einer Ausbeute von 3,9 g erhalten. Er deckt sich in seinen Eigenschaften mit den Bromsporoninen I und II.

0,2220 = 0,2178, 0,1868 = 0,1833, 0,3048 = 0,2990, 0,2013 = 0,1975 g a.-fr. Subst.: 0,2981, 0,2519 g CO_2, 0,0701, 0,0596 g H_2O, 0,3286, 0,2182 g sandfreies AgBr.

Gef. C 37,34, 37,49 H 3,60, 3,63 Br 46,77, 46,89.

5 g Sporonin wurden mit 30 ccm Jodwasserstoffsäure (= 1,7) 10 Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen, dann 10 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Die braune Masse wurde nach dem Verdünnen mit Wasser abgesaugt, der Rückstand mehrfach mit Natriumbisulfitlösung, verdünnter Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther ausgekocht, gewaschen und bei 60° getrocknet. Der nunmehr hellbraune Rückstand betrug 4,9 g. Er weist noch die Struktur der Sporen auf.

0,1532 = 0,1502, 0,2223 = 0,2179, 0,1461 = 0,1432, 0,2363 = 0,2336 g a.-fr. Subst.: 0,3723, 0,5370 g CO_2, 0,0979, 0,1300 g H_2O, 0,0493, 0,0809 g sandfreies AgJ.

Gef. C 67,62, 67,23 H 7,29, 6,83 J 18,61, 18,72.

Auch durch Kochen von Sporonin in Phosphoroxychlorid unter Zusatz von Phosphorpentachlorid wird, wie wir uns qualitativ überzeugten, ein stark chlorhaltiges Produkt erhalten. Auch dies Verhalten spricht für das Vorhandensein von Hydroxylgruppen. Das so gewonnene Chlorsporonin ist ein braunes Pulver, das weniger empfindlich gegen Erwärmung ist, als die Bromsporonine.

Digitized by Google

Oxydationen des Sporonins.

Oxydosporonin.

5 g Sporonin wurden in 100 ccm Eisessig eingetragen und mit 10 ccm 30-proc. Wasserstoffperoxyd versetzt. Schon nach kurzem Stehen machte sich eine erhebliche Aufhellung bemerkbar, die nach 2 Tagen ihr Ende erreichte. Das Sporonin hatte jetzt die blaßgelbe Farbe der Sporen. Wir entnahmen eine Probe und analysierten sie. Da der Kohlenstoffgehalt auf 63,66 Proc. gesunken war, wurde der Ansatz zur Vervollständigung der Oxydation noch 3 Wochen bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Eine sichtbare Veränderung trat nicht mehr ein. Nun wurde der Eisessig abgesaugt und das Oxydationsprodukt durch dreimaliges Auskochen mit Wasser und Alkohol von der Essigsäure befreit und nach dem Waschen mit Äther getrocknet. Das so erhaltene — vorläufig Oxydosporonin genannte — Produkt stellt ein blaßgelbes Pulver dar, das beim Erhitzen sich wie Sporonin verhält.

0,1382 = 0,1368, 0,1623 = 0,1608 g a.-fr. Subst.: 0,3137, 0,3705 g CO_2, 0,1059, 0,1235 g H_2O.

$C_{90}H_{144}O_{31}$	Ber.	C 62,74	H 8,44
$C_{90}H_{148}O_{31}$	„	„ 62,60	„ 8,65
	Gef.	„ 62,54, 62,68	„ 8,66, 8,59.

Die unter verschiedenen Bedingungen durchgeführten Kalischmelzen haben bisher nur die Angaben und Beobachtungen Langers bestätigt.

Die Zinkstaubdestillation von 10 g Sporonin, verteilt in 300 g Zinkstaub bei etwa 300°, ergab nur wenige Tropfen eines grüngelben, stechend riechenden Öles, das sich an der Luft bald braun färbte. Das Hauptprodukt war Wasser. Das Öl gab kein Pikrat.

(Geschlossen am 9. März 1928.)

Digitized by Google

Am 17. März 1928 ist

THEODOR ZINCKE

im fast vollendeten 85. Lebensjahr nach längerem Leiden in Marburg gestorben.

Nachdem kaum ein Jahr über dem Hingang von CARL GRAEBE verstrichen ist, verliert das Herausgeber-Kollegium dieser Zeitschrift wieder einen Gelehrten von hohem Ansehen aus der Zahl seiner Mitglieder, einen der bedeutendsten Forscher auf dem Gebiet der systematischen organischen Chemie, der im Bund mit ausgezeichneten Schülern die aromatischen Verbindungen, insbesondere die Phenole, grundlegend bearbeitet hat.

Sein Name und sein Werk werden dauernd in Ehren bleiben.

H. W.

Digitized by Google

Digitized by Google

Zur Kenntnis von Oxydationsreaktionen II;

von *P. Askenasy* und *E. Elöd.*

Mit 3 Figuren im Text.

Beiträge zur Kenntnis der Oxydation von Toluol mittels Salpetersäure und Stickstoffoxyden bei Gegenwart von Sauerstoff[1]);

von *Carl Trogus.*

(Eingelaufen am 27. Januar 1928.)

In der vorliegenden Arbeit wird im Zusammenhange mit einer Reihe von Untersuchungen, die im Institut für chemische Technik der Technischen Hochschule zu Karlsruhe ausgeführt werden[2]) und sich mit der Verwendung von Salpetersäure als Oxydationsmittel beschäftigen, versucht:

1. Einblick in den komplizierten Reaktionsmechanismus bei der Oxydation von Toluol mittels Salpetersäure bzw. Stickstoffoxyden zu gewinnen;

2. die Bedingungen festzustellen, bei welchen die nitrierende Wirkung der Salpetersäure unter Anwendung von höherem Druck und höherer Temperatur auf ein Minimum herabgedrückt wird;

3. die bei der Oxydation auftretenden Stickstoffoxyde durch Sauerstoffzufuhr bei Gegenwart von Wasser im Reaktionsraum selbst zu regenerieren und zur Weiterführung der Reaktion zu verwenden.

Schon Walter und Pelletier[3]), sowie Sainte Claire Deville[4]) — die Entdecker von Toluol — fanden, daß man beim Kochen von Toluol mit Salpetersäure organische Säuren erhält. Glénard

[1]) Vgl. Dissertation Trogus, Karlsruhe 1927.

[2]) Vgl. Askenasy u. Elöd, Z. a. Ch. **162**, 162 (1927). — Dissertation Zieler, Karlsruhe 1927.

[3]) Berz. Jahresber. **19**, 612 (1838).

[4]) Ann. chim. (3) **3**, 168 (1841). — A. **44**, 305 (1842).

Digitized by Google

und Boudault[1]), sowie Wilbrand und Beilstein[2]) konnten bei längerem Kochen von Toluol mit konz. Salpetersäure p-Nitrobenzoesäure isolieren, die etwa gleichzeitig damit von Georg Fischer und Kalle[3]) als Nebenprodukt bei der Nitrierung von technischem toluolhaltigem Benzol festgestellt wurde.

Fittig[4]) zeigte in einer viel zitierten Arbeit, daß man bei 100stündigem Kochen von Toluol mit ungefähr 35-proc. Salpetersäure neben nitrierten und hydroxylhaltigen Säuren Benzoesäure in schlechter Ausbeute erhalten kann. Auch stellte er fest, daß mit steigender Konzentration der verwendeten Salpetersäure wachsende Mengen nitrierter Säure entstehen. In Übereinstimmung damit erhielt Konowalow[5]) bei mehrstündigem Erhitzen von Toluol mit 10—15-proc. Salpetersäure im Einschmelzrohr bei 125—130° C nur Benzoesäure. Hielt er dagegen die Reaktionstemperatur bei sonst gleichen Versuchsbedingungen ungefähr 24 Stunden lang auf 100—105° C, so entstand nur Phenylnitromethan in guter Ausbeute.[6]) Phenylnitromethan lagert sich nach Bamberger und Rüst[7]) in Benzhydroxamsäure um und zerfällt gemäß einer von Gabriel[8]) aufgefundenen, für primäre Nitrokörper ganz allgemein gültigen Reaktion in saurer Lösung bei 130—150° C in Benzoesäure und Hydroxylamin.

Man muß sich demgemäß die oxydierende Einwirkung von verdünnter Salpetersäure auf Toluol folgendermaßen vorstellen:

(1) $$C_6H_5.CH_3 \rightarrow C_6H_5CH_2.NO_2 \rightarrow C_6H_5C\begin{matrix}=NOH\\ -OH\end{matrix} \rightarrow C_6H_5.COOH + NH_2OH.$$

Sachse[9]) hat ein Verfahren zur technischen Darstellung von Benzoesäure vorgeschlagen. In der Patentschrift wird angeführt, es sei bekannt, daß Toluol unter hohem Druck und bei Gegenwart von Salpetersäure Benzoesäure bildet. Die Reaktion soll vorteilhaft so vorgenommen werden, daß man die Temperatur des in einem Autoklaven eingeschlossenen Reaktionsgemisches eine Zeitlang unter dem Siedepunkt des Toluols hält (Bildungsperiode des Phenylnitromethans[10]) und danach die Reaktionstemperatur auf 130—150° C steigert (Periode

---

[1]) A. 48, 344 (1842—1843).

[2]) A. 128, 257ff. (1863). [3]) A. 127, 137 (1863).

[4]) A. 117, 192 (1861); 120, 222ff. (1861).

[5]) B. 27, 194 (1894); B. 28, 1860 (1895).

[6]) Die Ergebnisse von Konowalow wurden neuerdings von Humphrey vollkommen bestätigt; vgl. dazu Journ. of Ind. and Eng. Chemistry 8, 998 (1917); C. 1918, I, 824.

[7]) B. 35, 52 (1902). [8]) B. 19, 1145 (1886).

[9]) DRP. 216091 (1907). [10]) Anmerkung des Verfassers.

Digitized by Google

der Umlagerung zu Benzhydroxamsäure und Verseifung zu Benzoesäure und Hydroxylamin.[1]) Durch Einleiten von Luft oder Sauerstoff während der Reaktion sollen sich beträchtliche Ersparnisse an Salpetersäure erzielen lassen (Regeneration des aus NH_2OH und Salpetersäure, gemäß $NH_2OH + HNO_3 = 2NO + 2H_2O$ entstandenen Stickoxyds zu Salpetersäure.[1]) Zur Verwendung gelangte 17grädige Salpetersäure. Technische Bedeutung hat das Verfahren nicht erlangt.

Auch bei der Einwirkung von Nitriergemisch auf Toluol sind gelegentlich Oxydationserscheinungen beobachtet worden, nach Will, Knöpfler und Beetz[2]) besonders dann, wenn man Reaktionsdauer, Druck und Temperatur ungewöhnlich hoch wählte. Als Oxydationsprodukte entstanden dabei *Trinitrobenzoesäure*, manchmal auch durch Ringsprengung *Tetranitromethan*.

Über die oxydierende Wirkung von Stickstoffoxyden auf Toluol ist nur wenig bekannt. Leeds[3]) beobachtete, daß mit Stickstoffdioxyd gesättigtes Toluol nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur Oxalsäure, Benzoesäure, o-Nitrotoluol, sowie nitrierte und hydroxylhaltige Benzoesäuren enthielt. Ähnliches hat später Wieland[4]) am Benzol und seinen Homologen beobachtet. Neuerdings hat sich Schaarschmidt[5]) im Zusammenhang mit der Frage der Aufklärung der Explosionskatastrophe in Zschornewitz eingehend mit der Einwirkung von Stickstofftetroxyd auf Toluol beschäftigt. Er konnte neben neutral reagierenden und harzigen Produkten, sodalösliche Öle erhalten, die neben Nitrophenolen, Dinitrokresolen und sauerstoffhaltigen Produkten anderer Art bis zu 65 Proc. Benzoesäure enthielten.

Das Reaktionsschema (1) ist noch unvollständig.

Unter Berücksichtigung der Nitrierung, die das Toluol erfahren kann, werden o- und p-Nitro-toluol — die m-Verbindung kommt nicht in Betracht — auf dem durch Schema (1) gekennzeichneten Weg in die betreffenden Nitro-benzoesäuren übergehen können.[6])

Das auftretende NH_2OH könnte mit vorhandener Salpetersäure gemäß der Beziehung:

$$NH_2OH + HNO_3 \rightarrow 2NO + 2H_2O,$$

Stickoxyd und Wasser, mit der salpetrigen Säure gemäß

---

[1]) Anmerkung des Verfassers.

[2]) B. 47, 704 (1914). [3]) B. 14, 482 (1881).

[4]) Vgl. Houben-Weyl, Methoden der org. Chemie, 2. Aufl., 4, 158 (1923).

[5]) Z. a. Ch. 35, 117 u. 176 (1922); 36, 533ff. (1923); 37, 937 (1924).

[6]) Vgl. dazu Lauth, Bl. (3) 31, 134 (1904) und Anm. 5 und 6 auf S. 1.

Digitized by Google

der Beziehung: $NH_2OH + HNO_2 \rightarrow N_2O + 2H_2O$, Stickoxydul und Wasser liefern. Mit eventuell entstehendem Ammoniak könnte salpetrige Säure gemäß der Gleichung: $NH_3 + HNO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O$ Stickstoff geben.

Nach Lossen[1]), sowie nach Berthelot und André[2]) ist Hydroxylaminnitrat schon unterhalb 100° C nicht mehr beständig, es zerfällt unter Entwicklung von rotbraunen Dämpfen (Stickstoffoxyde?) in N_2, H_2O und O_2.

Die Auffassung, daß Oxydation und Nitrierung Vorgänge sind, die derart aufeinander folgen, daß zuerst Nitrierung und dann Oxydation an der nitrierten Stelle erfolgt, ist schon mehrfach ausgesprochen worden, neuerdings wieder von Klemenc[3]) auf Grund von Studien über den Einfluß von Quecksilberverbindungen auf den Nitriervorgang.

Experimenteller Teil.

A. Arbeitsplan.

Nachdem durch eine Reihe von Versuchen die geeigneten Arbeits- und Untersuchungsmethoden festgelegt waren, wurden zuerst die Ergebnisse von Fittig einer näheren Prüfung unterzogen und durch eine Reihe von Versuchen, bei denen die Konzentration der angewandten Salpetersäure weitgehend variiert wurde, ergänzt. Danach wurde das Verhalten von Toluol in Gegenwart von Salpetersäure unter Druck studiert. Hierbei wurde die Natur der entstehenden Reaktionsprodukte ermittelt, die Abhängigkeit des Reaktionsvorganges von Druck, Temperatur und Salpetersäurekonzentration verfolgt und versucht, den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Bei der Ausführung der Versuche füllte sich der Gasraum des Reaktionsgefäßes mit einem Gemisch von Toluoldampf, Stickstoffoxyden und Sauerstoff. Es war daher nicht ausgeschlossen, daß sich die Reaktion, wenn auch nur zum Teil, in der Gasphase

[1]) A. **6**, 230 (1868). [2]) C. r. **110**, 830 (1890).

[3]) El. Ch. Z. **32**, 164 (1926). — Z. a. Ch. **141**, 236 (1924); **115**, 131 (1920).

Digitized by Google

abspielt. Zur Beantwortung dieser Frage wurden Gemische aus Toluoldampf, Stickstoffdioxyd und Sauerstoff wechselnder Zusammensetzung Temperaturen von 150—350° C ausgesetzt und die dabei erhaltenen Reaktionsprodukte näher untersucht. Aus den Ergebnissen all dieser Versuche konnte ein Reaktionsschema abgeleitet werden, das den beobachteten Erscheinungen befriedigend genügte.

B. Analytische Methoden.

Dem Reaktionsgemisch wurde durch erschöpfendes Extrahieren mittels Äther die gesamte organische Substanz entzogen. Nach dem Abdunsten des Äthers und aller sonstigen leichtflüchtigen Körper blieb ein Gemisch, das zum allergrößten Teil aus Benzoesäure und p-Nitrobenzoesäure bestand. Zur Trennung dieser beiden Säuren wurde in Anlehnung an die Fischersche *Estertrennungsmethode*[1]) der Trockenrückstand mit reinem wasserfreien Methylalkohol unter Zusatz von Schwefelsäure in Methylester überführt, nach zehnstündigem Kochen der überschüssige Methylalkohol abdestilliert, der Rückstand mit viel Wasser versetzt und mit Pottasche alkalisch gemacht. Die dabei erhaltenen Ester wurden ausgeäthert und nach dem Vertreiben des Äthers im Hochvakuum bei 0,5 mm Hg fraktioniert. Dabei ging nur Benzoesäuremethylester leicht und vollständig über. Im Fraktionierkolben blieben feste Ester zurück, die beim Steigern der Temperatur zu sublimieren begannen und aus p-Nitrobenzoesäuremethylester und ganz geringen Mengen o-Nitrobenzoesäuremethylester bestanden. Zu deren Entfernung wurde der Rückstand mit Äther aus dem Fraktionierkolben herausgewaschen und nach dem völligen Vertreiben des Äthers mit wenig eiskaltem Methylalkohol digeriert. Methylalkohol löst o-Nitrobenzoesäuremethylester sehr leicht.[2]) Diese Methode liefert befriedigende Resultate, wie die Ergebnisse einer mit bekannten Mengen reiner Substanzen ausgeführten Versuchsreihe zeigten. Dabei wurden 97—99 Proc. der eingeführten Säure als Ester isoliert.

Bei den Versuchen unter Atmosphärendruck, bei denen die Menge des nicht umgesetzten Toluols von Interesse war, und bei denen sich größere Mengen o-Nitrotoluol bildeten, wurde das Reaktionsgemisch nach dem Neutralisieren mit überschüssiger Pottasche mit überhitztem Wasserdampf behandelt. Das dabei abgetrennte Gemisch aus Toluol und o-Nitrotoluol wurde fraktioniert, die zurückbleibende Lösung filtriert und durch Mineralsäuren zersetzt. Die so abgeschiedenen Säuren wurden nach der Estermethode aufgearbeitet.

---

[1]) Vgl. E. Fischer, Untersuchungen über Aminosäuren, Polypeptide und Proteine. Berlin 1906, S. 55 ff.

[2]) Vgl. Beilstein, II. Ergänzungsband, 3. Aufl., 1903, S. 770.

Digitized by Google

Die bei den Druckversuchen auftretende Kohlendioxydmenge wurde in einem Absorptionssystem durch Natronkalk gebunden, der in den tarierten Glasröhren J, K, L, M, N (vgl. Fig. 1) untergebracht war. Die mit konz. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche H diente dazu, die geringen Mengen Stickstoffoxyde und Wasser, die durch die Abgase der Reaktion mitgeführt werden konnten, zu binden.

C. Apparatur.

Zur Ausführung der Versuche bei Atmosphärendruck wurde ein Rundkolben mit aufgeschliffenem Rückflußkühler verwendet. Das offene Ende des Rückflußkühlers konnte mit einem aus mehreren Waschflaschen bestehenden Absorptionssystem verbunden werden, in dem durch die gebräuchlichen Methoden die austretenden Gase qualitativ auf ihre Zusammensetzung geprüft werden konnten.

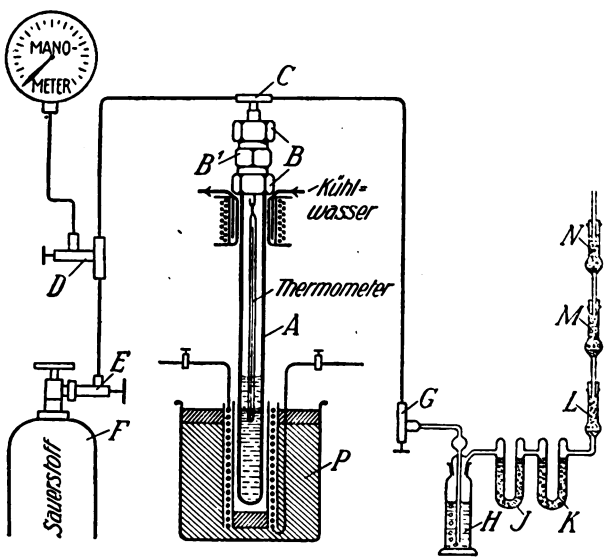


Fig. 1.

Die Versuche unter Druck wurden in einer Druckapparatur nach Askenasy und Elöd[1]) ausgeführt. Sie ist in Fig. 1 wiedergegeben.

[1]) Z. a. Ch. 162, 162 (1927).

Digitized by Google

An Stelle des Rührers, der sich bei den hier ausgeführten Versuchen als unnötig erwies, wurde ein Thermometer in das Reaktionsrohr eingehängt. Dadurch war es möglich, gefahrlos mit 20 Atm. Druck bei 180—200° C zu arbeiten. Bei Verwendung dieser Druckapparatur kann man den ganzen Reaktionsverlauf mit dem Auge verfolgen, ein Vorteil, der nur in ganz wenigen Fällen bei Druckversuchen wahrgenommen wurde.[1])

Die Druckversuche wurden folgendermaßen ausgeführt: Nachdem die Apparatur auf einen Druck von 30—60 Atm. geprüft war, wurde das Reaktionsgemisch eingefüllt, das Absorptionssystem zur Untersuchung der Abgase angeschlossen und die ganze Apparatur mit Sauerstoff durchgespült. Nachdem das Reaktionsgefäß auf einen Druck von 10—20 Atm. gebracht war, wurde der Heizstrom eingeschaltet, von Minute zu Minute Spannung und Stromstärke am Ofen sowie Druck und Temperatur im Reaktionsgefäß abgelesen. Trotz der mit den Versuchen verbundenen Gefahr war es auf diese Weise möglich, die Reaktion vollkommen zu beherrschen.

Zur Entscheidung der Frage, ob auch die Gasphase an der Reaktion teilnimmt, wurden Gemische von der Zusammensetzung der Gasphase durch ein in einem elektrischen Ofen auf 150—350° C erhitztes Glasrohr geleitet. Dieses Rohr konnte leicht mit Kontaktmaterial gefüllt werden. Die Reaktionsprodukte wurden kondensiert, bzw. absorbiert. Alle Verbindungen zwischen den einzelnen Teilen der Apparatur mußten der Stickstoffoxyde halber mittels Glasschliffen hergestellt werden. Die einzelnen Teile waren durch Kundsche Federn elastisch miteinander verbunden. Das Glasrohr trug an seinem hinteren Ende ein eingeschmolzenes Schutzrohr für ein Thermoelement und ein mit einem Liebigkühler fest verbundenes Ableitungsrohr, das zu dem Absorptionssystem führte. An das andere Ende war ein Glasschliff angesetzt für einen Stutzen mit zwei Zuleitungsröhren zwecks Einführung von mit Toluoldampf gesättigtem Sauerstoff und von Stickoxyd. Zur Sättigung mit Toluol durchperlte der Sauerstoff zwei hintereinandergeschaltete, mit Toluol gefüllte Dreikugelabsorptionsapparate. Die Menge der zugeführten Gase (O_2, NO) wurde durch Strömungsmanometer ermittelt. Die zugeführte Toluolmenge konnte durch Variation der Temperatur der

[1]) Z. Ang. 37, 933 (1924).

Digitized by Google

Sättigergefäße verändert werden. Der auf den Dampfdruck des Toluols bei der Temperatur der Sättiger bezogene Sättigungsgrad des Sauerstoffs wurde zu 90 Proc. ermittelt.

Oxydation von Toluol mittels Salpetersäure bei Atmosphärendruck.

Die Versuche ergaben, daß bei 100stündigem Kochen von Toluol (44,1 g) mit Salpetersäure (75 g), entgegen den Feststellungen von Fittig nur Benzoesäure und p-Nitrobenzoesäure, neben o-Nitrotoluol und Kohlendioxyd entstehen. Oxysäuren, wie sie Fittig aufgefunden hatte, konnten nicht beobachtet werden. Daneben entstehen geringe Mengen wasserlöslicher Säuren, z. B. Pikrinsäure. Die qualitative Probe (Isopurpurinreaktion) auf Pikrinsäure war in allen Fällen bei Verwendung von Salpetersäure, deren Konzentration 22,5 Proc. übersteigt, positiv. Die Abgase der Reaktion enthalten große Mengen von NO. Die Rotbraunfärbung der Reaktionslösung beim Versetzen mit überschüssiger Pottaschelösung und nachfolgender Behandlung mit Wasserdampf ist der Pikrinsäure jedoch nicht in so starkem Maße eigentümlich, wie sie beobachtet wurde,

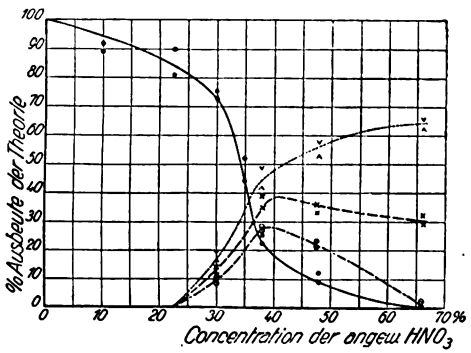


Fig. 2.

——— zurückerhaltenes Toluol.
····· Ausbeute an o-Nitrotoluol in Proc. der Theorie.
-·-·- Ausbeute an Benzoesäure in Proc. der Theorie.
– – – Summe der Ausbeute an Benzoe- und p-Nitro-benzoesäure in Proc. der Theorie.

Digitized by Google

so daß wohl noch andere Körper, z. B. Nitrokresole, vorhanden sein dürften. Der Gegensatz zu dem Befunde von Fittig erklärt sich zwanglos aus der Tatsache, daß dieser zu seinen Versuchen kein reines Toluol, sondern ein nicht ganz reines Steinkohlenteerdestillat vom Siedep. 108—113° verwendet hat. Die Ergebnisse der ausgeführten Versuche sind in Fig. 2 graphisch dargestellt.

Die Fehlergrenze für die Bestimmung von Toluol und o-Nitrotoluol ist gleich ± 5 Proc. Bei höherer Temperatur zeigt sich eine Verschiebung zugunsten der Oxydationswirkung. Die Bildung nitrierter Säuren geht sicher über die entsprechenden Nitrotoluole, denn bei kurzdauernder, z. B. 3stündiger Einwirkung von konz. Salpetersäure (D. 1,41), werden 65 Proc. o-Nitrotoluol und 28 Proc. p-Nitrotoluol erhalten. Versuche, die Reaktion durch die Gegenwart von Vanadin- bzw. Eisensalzen katalytisch zu beeinflussen, verliefen ergebnislos.

Oxydation von Toluol mittels Salpetersäure bei erhöhtem Druck.

Zunächst wurden einige Versuche nach der Arbeitsweise von Sachse[1]) ausgeführt. Dabei zeigte sich bei 3stündiger Reaktionsdauer keinerlei merkliche Einwirkung der Salpetersäure auf Toluol. Nach 5—6stündiger Einwirkungsdauer entstanden geringe Mengen einer bei 122° C schmelzenden Säure. Das zurückerhaltene Toluol (etwa 90 Proc.) wurde fraktioniert, dabei ging die Hauptmenge bei 110° C über; im Kolben blieben ölige Rückstände vom Siedepunkt über 115° C.

Bei Steigerung der Reaktionstemperatur auf 180—185° C erfolgte mit 22,5-proc. Salpetersäure bei 15 Atm. Sauerstoffdruck im Reaktionsgefäß fast quantitativer Umsatz des eingeführten Toluols in 15—20 Minuten.

a) *Zusammensetzung des Reaktionsgemisches.*

Da die Erkennung der aus Toluol entstandenen Produkte bei den kleinen Substanzmengen, die in einem Versuche gefahrlos verarbeitet werden konnten, recht schwierig war, wurde zuerst eine Reihe von Versuchen unter ganz

[1]) D. R. P. 216091.

Digitized by Google

gleichen Reaktionsbedingungen ausgeführt und die Reaktionsgemische gemeinsam aufgearbeitet. Daneben wurde eine Versuchsreihe unter Zusatz von Vanadinpentoxyd als Oxydationskatalysator ausgeführt. Auf diese Weise wurden je 53 g Toluol einmal ohne und einmal unter Zusatz von 0,0275 g V_2O_5 mit einer ausreichenden Menge Salpetersäure verarbeitet. Die Reaktionsprodukte wurden so lange mit überhitztem Wasserdampf behandelt, bis keine ölige Substanz mehr abdestillierte und Benzoesäure gerade anfing überzugehen. Die zurückbleibenden krystallinen Produkte wurden eisgekühlt von der restlichen Salpetersäure abgenutscht, mit Eiswasser ausgewaschen, getrocknet und nach der Estermethode aufgearbeitet. Dabei wurden die in Tab. 1 enthaltenen Ergebnisse gefunden.

Tabelle 1.

	Versuch ohne Katalysator	Versuch m. V_2O_5 als Katalysator
Benzoesäure in % d. Th.	69,6*)	65,6*)
p-Nitrobenzoesäure in % d. Th. . .	12,3*)	12,8*)
o-Nitrotoluol in % d. Th.	1,9	1,9
Pikrinsäure in % d. Th.	0,78	0,58
Kohlendioxyd in % d. Th.[1]) . . .	2,4	2,4
Nicht umges. Toluol in % d. Th. .	8,5*)	7,5*)
Summe	95,48%[2])	90,78%[2])

Die Ergebnisse einer Versuchsreihe, bei der jeder Versuch einzeln aufgearbeitet wurde, ergaben Einzelwerte, die von den Durchschnittswerten der Tab. 1 wenig abweichen.

Daraus ergibt sich, daß mit Hilfe der benutzten Untersuchungsmethode 86—92 Proc. der entstehenden festen Reaktionsprodukte identifiziert werden konnten. Ferner läßt

[1]) Die CO_2-Werte wurden bei Aufarbeitung von Einzelversuchen erhalten.

[2]) Die restlichen 5—10 Proc. umfassen die zum Teil nicht unbeträchtlichen Aufarbeitungsverluste. Die Fehlergrenze der angeführten Werte beträgt bei allen mit *) bezeichneten Werten im Mittel ± 2,5 Proc.

Digitized by Google

sich damit berechnen, daß von dem als Toluol eingeführten Kohlenstoff 78—84 Proc. als exakt definierte Körper erhalten werden konnten, die restlichen 16—22 Proc. Kohlenstoff entfallen auf nicht umgesetztes Toluol, o-Nitrotoluol, Pikrinsäure und auf Aufarbeitungsverluste.

Die unerwarteterweise auftretende *Pikrinsäure* wurde aus dem Eindampfrückstand der Waschwässer und der restlichen Salpetersäure dadurch gewonnen, daß die Rückstände in einer gerade hinreichenden Menge Wasser gelöst und die Lösung mit Pottasche versetzt wurde. Dabei entstand unter Dunkelgelbfärbung der citronengelben Lösung ein rotgelber Niederschlag, der nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser in orangegelben Nädelchen erhalten wurde. Die qualitative Untersuchung deutete auf Kaliumpikrat. Die Elementaranalyse lieferte die darauf stimmenden Werte. (C 26,7, H 0,88, N 15,68, K 14,52. Ber. C 26,95, H 0,75, N 15,73, K 14,64.)

o-Nitrobenzoesäure scheint in ganz geringen Mengen vorhanden zu sein, denn die festen Reaktionsprodukte zeigen vor der Veresterung schwach süßen Geschmak. Auf jeden Fall ist sie nur in solchen Mengen gegenwärtig, daß sie quantitativ nicht gefaßt werden konnte.

b) *Einfluß von Druck, Temperatur und Salpetersäurekonzentration.*

Die zur Verfügung stehende Druckapparatur gestattete es nicht, den Druck während des ganzen Versuches konstant zu halten. Deshalb wurde von solchen Drucken ausgegangen und der Druck während des Versuches so reguliert, daß während der ganzen Reaktionsdauer eine konstante Druckdifferenz von 5 Atm. gegenüber der Druckkurve des Vergleichsversuches vorhanden war. Die Ergebnisse gestatteten eine ausreichende Beurteilung des Druckeinflusses (vgl. dazu Tab. 2).

Bei der Verfolgung des Reaktionsverlaufs zeigten sich nacheinander folgende Erscheinungen, die bei den übrigen Druckversuchen in ganz gleicher Weise wiederkehrten. Nach dem Anheizen trat nach durchschnittlich 16—18 Min., kurz nach dem Überschreiten von 150° C Gelbfärbung der Salpetersäure ein. Zwischen 150—180° C fing die oben-

Digitized by Google

Tabelle 2.

	Versuche bei 10 Atm. Anfangsdruck	Versuche bei 15 Atm. Anfangsdruck
Feste Reaktionsprodukte in g (aus je 4,41 g Toluol)	5,30 5,40	5,47 5,43
% C der festen Substanz	62,69 62,34	62,02 62,05
% C bezogen auf angewandtes Toluol	84,75 84,20	86,53 86,01
% N dieser Produkte	3,3 3,2	3,12 3,36
% Verlust an HNO_3	51,4 50,6	46,9 47,1

schwimmende Toluolschicht an, sich tiefer braun zu färben, um kurze Zeit nach dem Überschreiten von 180° C in steigendem Maße Stickoxyd zu entwickeln, das den sauerstofferfüllten Gasraum des Reaktionsgefäßes mit Stickstoffdioxyd erfüllte. Mit dem Auftreten der ersten Spuren von braunen Dämpfen begann der Druck stark zu steigen (Entwicklung von CO_2 und Stickstoff), um kurz danach im Zusammenhang mit der immer stärker werdenden Stickoxydentwicklung durch Sauerstoffverbrauch stark zu sinken. Nach einem Abfall von 4—5 Atm. wird er wieder konstant. In diese Zeit fällt der Endpunkt der Reaktion, der dadurch gekennzeichnet ist, daß die Berührungsfläche zwischen Toluol und Salpetersäure stark konkav wird und kurz darauf unter lebhaftem Aufsieden und kräftiger Stickoxydentwicklung verschwindet.

Der phänomenologische Verlauf der Reaktion gestattet es, eine Zeitdauer zu definieren, die in einer gewissen, wenn auch unbekannten Abhängigkeit zur Reaktionsgeschwindigkeit steht, die bei den Versuchen sonst schwer zu fassen ist. Es ist dies die Zeitdauer vom Erreichen *der Reaktionstemperatur im Reaktionsgemisch bis zu dem Zeitpunkt, bei dem die Toluolschicht spezifisch so schwer geworden ist, daß sie dauernd zu Boden sinkt und kräftige Stickoxydentwicklung ihr Verschwinden anzeigt.*

Digitized by Google

Dieser Endpunkt ist bei tieferen Temperaturen keineswegs scharf. Bei 160—165° dauert das Verschwinden 15 Min. bei einer Gesamtreaktionsdauer von 280 Min., für die Versuche bei 180—185° mit 15—17 Min. Reaktionsdauer etwa 1 Min., im Mittel also 5—7 Proc. der Gesamtreaktionsdauer.

Dieses so definierte Zeitintervall wird im folgenden als *Umsatzzeit* bezeichnet. Sie wurde in einer Versuchsreihe, deren Ergebnisse in Abhängigkeit von der Temperatur in Fig. 3 graphisch dargestellt sind, bestimmt.

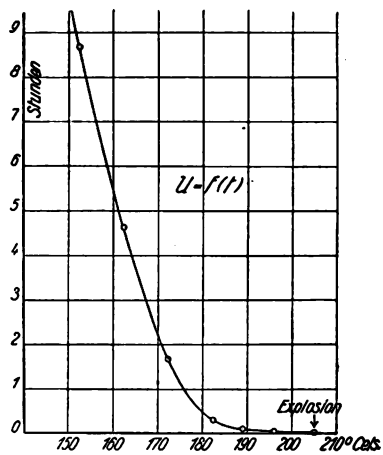


Fig. 3. Beziehung zwischen Umsatzzeit und Temperatur.

Die Beobachtungen oberhalb 190° waren nicht genau durchzuführen, da das Temperaturintervall von 190—200° C erfahrungsgemäß die oberste Grenze für einen explosionsfreien Reaktionsverlauf darstellt. Über 205° C platzte das Reaktionsgefäß immer, meist jedoch schon kurz nach dem Überschreiten der Temperatur von 200° C. In diesem Temperaturgebiet behinderte die starke Stickstoffdioxydentwicklung im Gasraum die Temperaturablesung.

Aus den Umsatzzeiten errechnen sich Temperaturkoeffizienten von 2—2,5 pro 10° C Temperaturerhöhung. Im Gegensatz zu dem starken Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist ihr Einfluß auf die Menge und die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte nur gering (vgl. dazu Tab. 3).

Digitized by Google

Tabelle 3.

Temperatur in ° C	150—155	180—185	196
Feste Reaktionsprodukte in g (aus je 4,41 g Toluol)	5,37 5,29	5,47 5,43	5,63 5,56
% C in den festen Reaktionsprodukten	63,06 62,86	62,05 62,02	62,07 62,22
% N in den festen Reaktionsprodukten	3,05 2,90	3,12 3,36	3,43 3,42
% CO_2 im Abgas	2,26 2,19	2,08 2,01	2,69 2,63
Zurückerhalt. C in % d. eingeführten	86,20 86,30	86,53 86,01	89,40 88,70
HNO_3-Verlust in %	48,8 50,0	51,2 47,0	48,0 47,7

Wesentlich ausgeprägter ist der Einfluß der Konzentration der verwendeten Salpetersäure, die bei den folgenden Versuchen bei einer Reaktionstemperatur von 180—185° C in den Grenzen von 5—30 Proc. variiert wurde. Verwendete man stärkere Säure, so verlief die Reaktion so stürmisch,

Tabelle 4.

HNO_3-Konzentration in %	5	10	22,5	30
Stoffausbeute in g (aus je 4,41 g Toluol)	5,13 5,00	5,35 5,19	5,43 5,47	5,69 5,70
CO_2 in % d. Th.	1,44 1,30	1,55 1,56	2,01 2,08	2,86 2,92
Organ. gebundener N in % d. Th.[1]	2,08 2,92	2,40 2,64	3,36 3,12	3,98 4,02
% C der festen Substanz[2] . . .	63,38 63,62	63,02 63,36	62,02 62,05	61,02 61,21
HNO_3-Verlust in %	49,6 48,4	48,1 46,9	46,9 50,2	49,5 51,2
C in % des eingeführten	82,2 81,2	85,3 83,5	86,06 86,53	89,3 89,8
Umsatzzeit in Minuten	35—40 38—43	27—30 28—31	17—18 15—16	12—14 11—14

[1]) N-Gehalt der p-Nitrobenzoesäure 8,39 Proc.

[2]) C-Gehalt der p-Nitrobenzoesäure 50,25 Proc., der Benzoesäure 68,8 Proc.

Digitized by Google

daß von einer Verfolgung der Reaktion in dieser Richtung abgesehen werden mußte (vgl. dazu Tab. 4).

Erhöhung der Salpetersäurekonzentration begünstigt somit vor allem die Nitrierung und die Kohlendioxydbildung, die mit der Nitrierung in einem engeren Zusammenhang zu stehen scheint.

c) *Colorimetrische Bestimmung der entstandenen Pikrinsäure.*

Wenn die Bildung von Pikrinsäure gemäß der Gleichung $CH_3 \cdot C_6H_4NO_2 \xrightarrow{+HNO_3} HO \cdot C_6H_2(NO_2)_3 + CO_2$ erfolgen würde, so müßte das Molverhältnis entstandenen CO_2 zu entstandener Pikrinsäure *eins* sein. Die Versuche ergaben jedoch, daß dieses Verhältnis über 8 liegt und mit steigender Salpetersäurekonzentration noch zunimmt.

Die colorimetrische Methode, die zur Bestimmung der Pikrinsäure angewandt werden mußte, ist sicher ungenau, da die Gelbfärbung der Reaktionslösungen wohl auch durch andere Nebenprodukte bedingt ist. Daher sind die Zahlen in Tab. 5 als Maximalwerte zu betrachten.

Tabelle 5.

T = 180—185°, p = 15 Atm. O_2, Umsatzzeit 17 Min.

HNO_3-Konz. in %	Pikrinsäure in % d. Th.	CO_2 in % d. Th.	CO_2 : Pikrinsäure
22,5	1,58	2,35	8,94
	1,68	2,48	9,50
30	1,96	2,86	9,13
	1,78	2,92	9,95

Versuche zur Ermittelung des Reaktionsmechanismus.

a) *Oxydation von p-Nitrotoluol mit Salpetersäure.*

p-Nitrotoluol kann durch 24 stündiges Kochen am Rückflußkühler mit 35—45-proc. HNO_3 zum Teil zu p-Nitrobenzoesäure oxydiert werden. 22,5-proc. Säure wirkt während dieser Zeit noch nicht ein.

Behandelt man es unter 15 Atm. O_2 mit 22,5-proc. Salpetersäure bei 180—185° C, so geht es innerhalb 20 Min.

Digitized by Google

fast vollständig in p-Nitrobenzoesäure über. Kohlendioxydentwicklung ist kaum nachweisbar. Vgl. Tab. 6 mit 3 Versuchen.

Tabelle 6.

p-Nitrobenzoesäure in % d. Th. . .	94,3	92,3	95,7
Zurückerhaltenes p-Nitrotoluol in %	4,2	4,63	2,00
HNO_3-Verlust in %	44,1	41,4	41,7
Umsatzzeit in Minuten	15—18	16—18	17—18

b) *Oxydation von o-Nitrotoluol mittels Salpetersäure.*

Die Behandlung von o-Nitrotoluol mit 22,5-proc. Salpetersäure am Rückflußkühler verlief ergebnislos. Bei Versuchen unter 15 Atm. O_2 bei 180—185° und einer Umsatzzeit von 18—20 Min. wurden die Ergebnisse erhalten, die in Tab. 7 enthalten sind.

Tabelle 7.

Stoffausbeute aus je 5,2 g o-Nitrotoluol in g	5,46	5,59
Pikrinsäure in % d. Th.	38,4	36,3
CO_2 in % d. Th.	35,6	31,4
o-Nitrobenzoesäure in % d. Th. . . .	17,35	20,4
HNO_3-Verlust in %	53,9	52,8

Die Pikrinsäure wurde als Kaliumpikrat bestimmt, das Kohlendioxyd nach der Methode von Winckler[1]) gemessen. Das Molverhältnis CO_2 : Pikrinsäure berechnet sich aus den Werten der Tab. 7 zu 5,06 bzw. 5,59.

c) *Behandlung von Benzoesäure mit Salpetersäure unter Druck.*

Um festzustellen, ob die aus Toluol als Hauptprodukt entstehende Benzoesäure unter den gegebenen Versuchsbedingungen (180—185° 10—20 Atm. O_2, 22,5-proc. HNO_3) verändert wird, wurde sie diesen Versuchsbedingungen ausgesetzt. Hält man dabei die Temperatur etwa 20 Minuten lang auf 180—185°, so kann die eingeführte Benzoesäure unverändert zurückerhalten werden. Bei 2 stündiger Versuchsdauer zeigt sich jedoch, daß Benzoesäure in geringem Umfange nitriert und zu CO_2 abgebaut wird. In 3 Versuchen wurden 96,2, 95,1, 95,7% der eingesetzten Säure zurückgewonnen.

[1]) Vgl. Treadwell, Lehrb. f. analyt. Ch. 6. Aufl. 2, 504 (1913).

Digitized by Google

d) *Auftreten von Pikrinsäure bei der Oxydation verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe mittels Salpetersäure unter Druck.*

Die zu diesen Versuchen verwendeten Kohlenwasserstoffe wurden der Einwirkung von 22,5-proc. Salpetersäure bei 180—185° und 15 Atm. O_2 unterworfen. Bei Benzol und Mononitrobenzol zeigte sich nach 6—8 stündiger Versuchsdauer keinerlei Veränderung. Die Oxydation von technischem Xylol führte zu einem weißen krystallinen Säuregemisch, daneben konnten geringe Mengen Pikrinsäure als Kaliumpikrat gewonnen werden. CO_2-Entwicklung war gleichfalls nachweisbar. Reines Naphtalin ergab unter lebhafter Reaktion ein Gemisch nicht saurer Körper. Neben diesen stickstoffhaltigen, gelb gefärbten Produkten entstand gleichfalls eine gewisse, mit Kaliumcarbonat ausfällbare Menge Pikrinsäure sowie CO_2.

Diese qualitativen Versuche berechtigen zu dem Schluß, daß das Auftreten von Pikrinsäure als Nebenprodukt bei der Oxydation von aromatischen Kohlenwasserstoffen mittels verdünnter Salpetersäure bei höherer Temperatur unter Druck keineswegs auf Toluol beschränkt ist. Es scheint hier eine Regelmäßigkeit vorzuliegen, die allgemeiner Natur ist. Es hat den Anschein, daß o-substituierte Benzolringe, bei denen mindestens eine der beiden Orthostellungen durch ein Kohlenstoffatom besetzt ist, zur Pikrinsäurebildung unter CO_2-Abspaltung neigen, während die analog konstituierten p-Verbindungen diese Neigung offenbar wesentlich schwächer zeigen.

Untersuchung der Abgase aus der Oxydation von Toluol.

Das aus Literaturangaben abgeleitete Reaktionsschema (1) mit Benzhydroxamsäure als Zwischenprodukt fordert das Auftreten von *Hydroxylamin*, das unter den gegebenen Versuchsbedingungen allerdings nicht als solches gefaßt werden kann, da es bei Gegenwart von Salpetersäure bzw. salpetriger Säure in Stickoxyd bzw. Stickoxydul übergeht. Es besteht auch die Möglichkeit der Bildung von elementarem Stickstoff und von Ammoniak. Ammoniak dürfte bei der in Be-

Digitized by Google

tracht kommenden Reaktionstemperatur von nahezu 200° über Ammoniumnitrat in Stickoxydul nnd Wasser, bei Gegenwart von salpetriger Säure über Ammoniumnitrit in Stickstoff und Wasser übergehen.

Zur Feststellung, ob unter den gegebenen Reaktionsbedingungen Stickoxyd auftritt, wurde eine Anzahl von Druckversuchen bei 180–185° C und atmosphärischem Druck mit 22,5-proc. Salpetersäure bei *Abwesenheit von Sauerstoff* mit Stickstoff als drucklieferndes Gas ausgeführt. Bei dieser Versuchsanordnung blieb der Gasraum des Reaktionsgefäßes während der ganzen Versuchsdauer *farblos*. Die Untersuchung der Abgase zeigte, daß sie große Mengen von Stickoxyd enthielten.

Danach wurden die Gase, die bei den Versuchen unter Gegenwart von Sauerstoff den Gasraum des Reaktionsgefäßes erfüllten, näher untersucht. Sie enthielten neben CO_2 40 bis 60% O_2. Der Rest bestand aus N_2. Vgl. dazu Tab. 8.

Tabelle 8.

N_2 in ccm[1]) und (g)	659 (0,767 g)	578 (0,673 g)	644 (0,743 g)
Das sind % der verbr. HNO_3	50,2	44,0	48,6

Ein Vergleich der Werte der letzten Zeile dieser Tab. 8 mit der letzten von Tab. 2 zeigt, daß die entstandene Stickstoffmenge mit dem beobachteten Salpetersäureverlust nahezu übereinstimmt.

Für die Salpetersäure kommt demnach folgender Umsatzweg in Frage: Hydroxylamin bildet mit Salpetersäure Hydroxylaminnitrat, das sofort in Stickoxyd und Wasser zerfällt. Ein Teil des Hydroxylamins reduziert vorhandene Salpetersäure zu Stickstoff, eventuell zu Ammoniak, das über Ammonnitrit gleichfalls Stickstoff liefert. Nicht in nennenswertem Umfange dürften solche Produkte geliefert werden, die in Stickoxydul und Wasser zerfallen, also Ammoniumnitrat und Hydroxylaminnitrit.

[1]) Bezogen auf 4,41 g Toluol bei 754 mm Hg und 18° C.

Digitized by Google

Versuche mit Toluoldampf, Sauerstoff und Stickoxyden bei gewöhnlichem Druck und höherer Temperatur.

Aus den Tabb. 9 und 10 geht hervor, daß bei der gegenseitigen Einwirkung von Toluoldampf, Sauerstoff und Stickstoffoxyden bei 150—300° merkliche Mengen Kohlendioxyd und o-Nitrotoluol gebildet werden. Arbeitet man bei 350° und darüber, so beginnt das eingeführte Gasgemisch unter starker Rußabscheidung zu brennen. Die Kohlendioxydmenge nimmt mit steigender Temperatur beträchtlich zu, während der Einfluß wechselnder Zusammensetzung des Gasgemisches und der Strömungsgeschwindigkeit in dem untersuchten Bereich kaum merklich in Erscheinung tritt. Die Ausbeute an o-Nitrotoluol schwankt in viel engeren Grenzen als die CO_2-Ausbeute. Immerhin zeigt sich bei ganz geringen Strömungsgeschwindigkeiten eine Erhöhung der Ausbeute an o-Nitrotoluol. Neben den chemisch identifizierten Produkten wurden bei Aufarbeitung der Kondensate ölige, schmierige, beim Destillieren teilweise verkohlende Körper in Mengen von 2—4 Proc. des gesamten Kondensats beobachtet. Daneben trat in ganz geringen Mengen ein unbekannter Körper von saurem Charakter auf, der mit Soda

Tabelle 9.

Versuche ohne Katalysator.

(Reaktionsraum mit Glasscherben gefüllt.)

Temperatur in 0° C	150	150	200
Dampfdruck des Toluols im Sättiger in mm Hg	400	400	250
Strömungsgeschwindigkeit in Liter/Stdn.			
a) für Sauerstoff	1,2	2,7	1,2
b) für NO	0,9	2,7	0,9
o-Nitrotoluol in % d. Th.	5,7 4,8	6,0 5,1	6,7 8,9
CO_2 in % d. Th.	4,6 6,2	5,3 4,1	6,8 7,0
Toluol zurück in %	70,0 75,4	67,3 71,4	64,9 69,2
Gesamte Rückausbeute in % d. Th.	80,3 86,4	78,6 80,6	78,3 85,1

Digitized by Google

oder Pottasche ein carminrotes Salz lieferte, das sich in viel Wasser vollständig löste. Beim Ansäuern dieser Lösung entsteht eine citronengelbe, leicht trübe Lösung, aus der sich bei längerem Stehen minimale Mengen eines leicht in Pottasche mit carminroter Farbe löslichem Öles abscheiden. Benzoesäure wurde in keinem Falle gefunden. Ein katalytischer Einfluß von Al_2O_3; Fe_2O_3; V_2O_5 und NiO auf die Reaktion konnte nicht festgestellt werden.

Tabelle 10.

Versuche bei Gegenwart von Tonscherben.

Temperatur in ° C	150	200	250	300	200	200	200	200
Dampfdr. d. Toluols in mm Hg	400	400	400	400	400	400	250	140
Strömgsgeschw. in Ltr./Stdn.								
a) für O_2	1,1	1,1	1,1	1,1	0,7	2,5	0,7	0,7
b) für NO	0,9	0,9	0,9	0,9	0,5	2,0	0,5	0,5
CO_2 in %	4,2	6,4	9,7	13,7	5,95	4,75	7,65	8,60
	4,6	6,2	11,7	13,2	6,22	5,00	7,50	8,75
o-Nitrotoluol in %	9,2	8,7	9,1	9,85	8,93	6,85	11,0	8,05
	6,0	8,7	9,3	9,40	8,47	6,20	12,25	9,2
Toluol zurück in %	77,3	66,5	65,3	64,2	61,8	65,2	67,8	68,2
	78,1	65,4	64,3	63,2	63,3	64,8	65,7	65,0
Insgesamt zurück in % d. Th.	87,6	81,6	84,3	87,3	76,22	76,15	87,6	86,0
	91,9	80,3	85,1	86,2	78,45	76,65	84,2	82,8

Schlußbetrachtung.

Ein Rückblick auf die Versuchsergebnisse zeigt, daß Toluol entgegen den Erwartungen bei höherer Temperatur nicht *im Sinne der Problemstellung* durch Sauerstoff in Gegenwart von Salpetersäure oxydiert werden kann, da die eingeführte Salpetersäure zu etwa 50 Proc. in Stickstoff übergeht. Eingeführt wurden jeweils 113 Proc. derjenigen Salpetersäuremenge, die unter der Annahme der Umsetzung bis zu NO notwendig wäre, um Toluol zu Benzoesäure zu oxydieren.

Das eingangs abgeleitete Reaktionsschema (1) entspricht dem Reaktionsmechanismus nicht vollkommen. Als Hauptreaktion ist immerhin der zu dem Hauptprodukt, der *Benzoesäure* führende Weg anzusehen, der jenes Produkt in einer

Digitized by Google

Menge von 65—70 Proc. d. Th. entstehen läßt. Daneben wird *p-Nitrobenzoesäure*, deren Bildung gleichfalls nach theoretischen Erwägungen vorausgesehen wurde, in Mengen von 9—13 Proc. gefunden. *o-Nitrobenzoesäure* ist dagegen in den Reaktionsprodukten nur *spurenweise* vorhanden. An ihrer Stelle wurde *Pikrinsäure* und *Kohlendioxyd* gefunden. Der Grund dafür liegt in dem verschiedenartigen Verhalten von o- und p-Nitrotoluol gegenüber verdünnter Salpetersäure bei höherer Temperatur, wobei p-Nitrotoluol glatt und ohne CO_2-Entwicklung in p-Nitrobenzoesäure übergeht, während o-Nitrotoluol 37% Pikrinsäure, 33% CO_2 und 18% o-Nitrobenzoesäure liefert.

Geht man zur Erklärung dieser Tatsache von der durchaus berechtigten Annahme aus, daß sich o-Nitrotoluol und o-Nitrobenzoesäure viel leichter und vor allem ebenso leicht wie Salpetersäure mit dem als Zwischenprodukt auftretenden Hydroxylamin umsetzen als die entsprechenden p-Verbindungen, so ist die Möglichkeit gegeben, daß aus o-Nitrobenzoesäure und o-Nitrotoluol Anthranilsäure und o-Toluidin entstehen, die durch intermediär gebildete salpetrige Säure diazotiert werden. Die so erhaltenen Diazoverbindungen zerfallen sofort zu Stickstoff, Phenol und Kohlendioxyd, bzw. o-Kresol. Phenol, bzw. o-Kresol läßt sich leicht mit verdünnter Salpetersäure oxydieren und nitrieren. Ein Teil des auftretenden o-Nitrotoluols und Kohlendioxyds entsteht möglicherweise in der Gasphase aus Toluoldampf, Stickstoffoxyden und Sauerstoff.

Der Einfluß des Druckes auf die Geschwindigkeit der Reaktion, sowie auf die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte ist gering. Anwendung von höherem Druck ermöglicht aber den Siedepunkt des Reaktionsgemisches so hoch zu setzen, daß der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit sehr stark zum Ausdruck kommt, so daß bei Temperaturen über 200° der Umsatz mit explosionsartiger Heftigkeit erfolgt. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte wird zwischen 150—190° durch Temperaturerhöhung kaum merklich beeinflußt. Bei Erhöhung der Salpetersäurekonzentration in den Grenzen von

Digitized by Google

5—30 Proc. nimmt die Stoffausbeute, die Kohlendioxydentwicklung, sowie der Stickstoffgehalt der Reaktionsprodukte merklich zu, während der Kohlenstoffgehalt der Reaktionsprodukte abnimmt. Die Reaktionsgeschwindigkeit wird dabei merklich erhöht, so daß bei Verwendung von Salpetersäure über 30 Proc. die Reaktion äußerst stürmisch verläuft.

Nachtrag zu der Mitteilung über Methylcellulose;

von *Karl Freudenberg.*

(Zugleich 6. Mitteilung über Lignin und Cellulose.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg.]

(Eingelaufen am 4. März 1928.)

In der soeben erschienenen 5. Mitteilung[1]) habe ich mit E. Braun bewiesen, daß die Auffassung verlassen werden muß, nach der die Cellulose aus Einheiten von Glucose- oder Disaccharid-anhydriden aufgebaut sein soll, die durch Gitterkräfte zusammengehalten werden. Das Rückgrat der Cellulose ist vielmehr die Cellobiosebindung, d. h. das Polysaccharid ist aus langen Ketten aufgebaut, in denen die Carbonylgruppe der einen Glucose β-glucosidisch mit dem 4. Atom der nächsten verbunden ist.[2])

Die Frage, ob die α- und 5-Bindung innerhalb desselben Glucoserestes abgesättigt ist oder ob benachbarte Glucosemoleküle durch eine der β-4-Verkettung überlagerte α-5-Bindung verknüpft sind, ließ sich auf chemischem Wege nicht lösen und sollte einer erneuten Vermessung durch Röntgenstrahlen überlassen bleiben. Inzwischen hat mich Herr W. N. Haworth in freundlicher Weise auf eine Arbeit

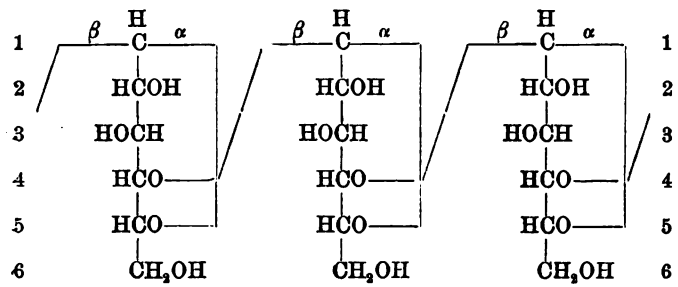
---

[1]) A. 460, 288 (1928).

[2]) Haworth, Long und Plant, Journ. Chem. Soc. London 1927, 2809.

Digitized by Google

von O. L. Sponsler und W. H. Dore[1]) aufmerksam gemacht, die nicht in die Referatenliteratur übergegangen ist. In der Längsrichtung der Cellulosefaser, auch der verätherten und veresterten tritt, wie soeben wieder R. O. Herzog und St. v. Nárag-Szabó[2]) an der Nitrocellulose ermittelt haben, stets die Identitätsperiode von 10,25—10,30 Å auf. Sponsler und Dore haben überzeugend dargetan, daß in dieser Abmessung zwei anhydrische Glucosereste in valenzchemischer Verkettung untergebracht werden können und zwar unter der Voraussetzung, daß jede Glucose einen 6-gliedrigen Ring bildet. Die amerikanischen Autoren meinen allerdings die Cellobiosebindung ablehnen zu müssen und wollen die Glucosereste abwechselnd durch 1,1- und 4,4-Bindung verknüpfen. Läßt man diese aus chemischen Gründen gänzlich unhaltbare Auffassung zugunsten der 1,4-Verkettung fallen, so ergeben sich für die Konstitution der Cellulose lange Ketten mit amylen-oxydischer Glucose, die längs der Faserachse angeordnet sind:



Herr W. N. Haworth sieht sich, wie er mir mitzuteilen gestattet, zu der gleichen Umdeutung der Auffassung von Sponsler und Dore veranlaßt, wie sie oben vorgetragen ist.

[1]) Colloid Symposium Monograph S. 176, New York 1926.
[2]) Ph. Ch. **130**, 616 (1927).

Digitized by Google

Zur Theorie der Halogensubstitution;

von *P. Pfeiffer* und *R. Wizinger*.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingelaufen am 9. März 1928.)

In einer Arbeit von Gattermann aus dem Jahre 1889[1]) findet sich folgende Bemerkung über das Verhalten von Verbindungen der α,α-Dianisyläthylenreihe gegen Brom:

„Läßt man auf die trocknen Substanzen Bromdampf einwirken, so nehmen dieselben eine prachtvoll violette Farbe an, welche an Schönheit den Anilinfarben nicht nachsteht. Allein nach kurzer Zeit, schon im Verlauf einer halben Minute verschwindet die Farbe und der ursprünglich farblose Körper ist wieder vorhanden.[2]) Man kann mit diesem das gleiche Experiment mehrfach wiederholen, bis derselbe sich schließlich verflüssigt, wonach er jene Farbreaktion nicht mehr zeigt."

Diese Beobachtung Gattermanns, für die damals keine Deutung zu finden war, schien uns von Wichtigkeit für die Theorie der Anlagerung von Brom an Äthylenkörper zu sein; sie wurde daher weiter verfolgt mit dem Resultat, daß es sich bei der farbigen Gattermannschen Verbindung zwar nicht um eine Zwischenstufe bei der *Addition* von Brom an Diaryläthylene, dafür aber um eine erste Phase bei der Bildung von *Bromsubstitutionsprodukten* handelt. Es ergab sich so eine Deutung für zahlreiche Substitutionsvorgänge, die von den üblichen Erklärungen stark abweicht, sich aber in wesentlichen Punkten der Theorie von Meerwein[3]) nähert.

Läßt man Bromdampf auf festes α,α-Dianisyläthylen (III, Tabelle S. 135) einwirken, so tritt, ganz wie es Gattermann beschreibt, sofort eine schöne, tief blau-violette Färbung auf, die bald wieder verschwindet. Auch in Eisessiglösung ist diese Färbung zu beobachten, sie bleibt aber in der

[1]) B. 22, 1131 (1889); siehe auch die Angaben von H. Wieland [B. 43, 718 (1910)] über die Bromierung des Anisidins.

[2]) Hier liegt ein verzeihlicher Irrtum vor.

[3]) Z. Ang. 38, 816 (1925).

Digitized by Google

Lösung nur wenige Sekunden bestehen. Alle Versuche, eine violette Verbindung zu fassen, waren vergeblich. Isolieren läßt sich nur das farblose Bromsubstitutionsprodukt VI, dessen Konstitution durch oxydativen Abbau sichergestellt wurde.

Auch diese Monobromverbindung gibt wieder mit Brom dampf eine tief violette (etwas rotstichige) Färbung. Zu fassen ist jetzt das Dibromsubstitutionsprodukt VII, welches sich in eindeutiger Weise über den Tribromkörper $(H_3CO\ C_6H_4)_2CH.CBr_3$ (HBr-Abspaltung) synthetisieren läßt.

Der Dibromkörper zeigt ebenfalls eine charakteristische schwarzviolette Färbung mit Brom, doch ist die Empfindlichkeit gegen Brom hier stark herabgesetzt. Isolieren läßt sich eine violette Verbindung auch diesmal nicht; als letztes Bromeinwirkungsprodukt tritt die Tetrabromverbindung VIII auf, in der die beiden neu hinzugekommenen Bromatome die Benzolkerne substituieren; sie wurde durch oxydativen Abbau zum Dibrom-dianisylketon $(H_3CO.Br[3].C_6H_3)_2.C:O$ konstitutionell sichergestellt. Beim Anblasen mit Brom bleibt die Tetrabromverbindung ganz unverändert.

Dianisyläthylen wird also durch Brom schrittweise substituiert. Dabei treten schöne, violett gefärbte Vorverbindungen auf, die aber nicht in reiner Form zu fassen sind.

Dem Dianisyläthylen stellt sich ganz das Dianisylmethyl-äthylen (IV) an die Seite; es färbt sich mit Brom dampf tief violett und geht dann in das farblose Bromsubstitutionsprodukt IX über, welches bei weiterer Brombehandlung eine rotviolette Vorverbindung und als faßbares Produkt den Tribromkörper X gibt, der seinerseits von Brom weder gefärbt noch substituiert wird, also bromstabil ist.

Von weiteren Dianisyläthylenen geben die Dimethylverbindung V und die Monochlorverbindung XI mit Brom wieder schöne Farbenreaktionen, während sich die Dichlorverbindung XII als indifferent erweist.

Auch die drei methoxylfreien α,β-Diaryläthylene I, II, sowie Di-xylyl[2,4]-äthylen werden durch Bromdampf nicht

Digitized by Google

gefärbt, geben aber leicht, wie es zum Teil schon bekannt ist, Bromsubstitutionsprodukte.

Das Auftreten charakteristisch gefärbter Zwischenstufen bei der Bromierung von Diaryläthylenen ist also sehr verbreitet, doch gibt es auch Fälle, in denen keine Farbenreaktionen zu beobachten sind, was darauf beruhen kann, daß die Lichtabsorption der Zwischenprodukte in den violetten oder ultravioletten Teil des Spektrums fällt, oder auch darauf, daß die Farben so schnell wieder verschwinden, daß sie sich der direkten Beobachtung entziehen.

Unsere Versuche, farbige Halogenverbindungen von α,α-Diaryläthylenen in reiner Form zu isolieren, führten erst zum Ziel, als wir Dianisyl-äthylen mit *Tetramethyldiamino-diphenyläthylen* (XIII) vertauschten. Es gelang uns, ein leicht zersetzliches, tiefbau gefärbtes Tetrabromid und ein recht stabiles, blaues Tetrajodid:

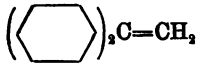
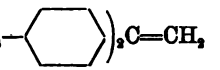
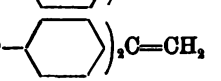
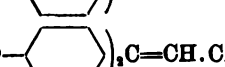
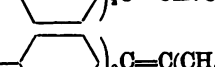
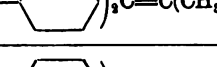
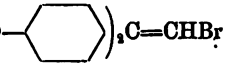
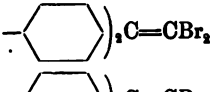
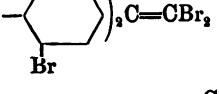
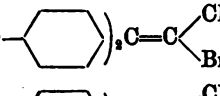
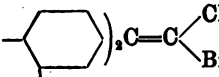
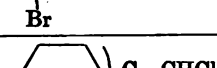
XIII $\left((H_3C)_2N-\langle\bigcirc\rangle\right)_2C{=}CH_2,\ Br_4$ und $\left((H_3C)_2N-\langle\bigcirc\rangle\right)_2C{=}CH_2,\ J_4$

darzustellen; diese Verbindungen entsprechen offenbar den violetten Zwischenphasen bei der Bromierung des Dianisyläthylens und des Dianisyl-methyläthylens.

Um nun einen Einblick in die *Konstitution* dieser farbigen Halogenverbindungen zu erhalten, wollen wir zunächst einmal die „*Bromfarben*" der Diaryläthylene mit ihren *Halochromieerscheinungen* vergleichen. Zu diesem Zwecke sind in der nachstehenden Tabelle (S. 135) die Farbenreaktionen der Diaryläthylene mit Brom, konz. Schwefelsäure und konz. Überchlorsäure zusammengestellt.

Wir entnehmen ihr folgendes: Die Diaryläthylene zeigen im allgemeinen mit konz. Schwefelsäure und konz. Überchlorsäure mehr oder weniger ausgesprochene Halochromie, die manche Parallele zu den Färbungen mit Brom aufweist. So geben Diphenyläthylen und Ditolyläthylen, die sich mit Bromdampf nicht charakteristisch färben, mit konz. Mineralsäuren wenig tiefe (gelbe) Färbungen; ferner geben die im Kern halogenisierten Dianisyläthylene, die

Digitized by Google

		Br_2	H_2SO_4 [1]	$HClO_4$ [2]
I		keine Farbreaktion	grünstichig gelb (intensiv)	grünstichig gelb (intensiv)
II		„	tiefgelb	gelb
III		tiefblauviolett	tieforange	tieforange
IV		tiefviolett	tiefcarminrot	tiefcarminrot
V		„	carminrot	carminrot
VI		tiefviolett (rotstichig)	tiefviolett	tiefviolett
VII		schwarzviolett	violett	carminrot
VIII		keine Farbreaktion	sehr hellrosa	blaßlila (unbeständig)
IX		tiefviolett (rotstichig)	rotviolett	tiefcarminrot
X		keine Farbreaktion	blaß veilchenfarben	blaß rotstichig-violett
XI		tiefviolett	tiefviolett	tiefviolett
XII		keine Farbreaktion	tiefcarminrot	blaßrosa (wenn alles gelöst: tiefcarminrot)

gegen Bromdampf ebenfalls indifferent sind, mit konz. Säuren nur ganz blasse Farben. Besonders auffallend aber ist,

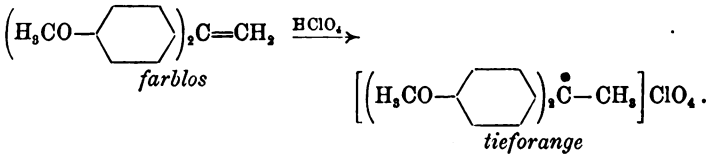
[1]) 10 mg Substanz in 2 ccm konz. H_2SO_4.

[2]) 10 mg Subst., gelöst in 2 ccm Essigsäureanhydrid + 4 Tropfen einer Lösung von 70-proc. wäßriger Überchlorsäure in gleichen Teilen Eisessig und Essigsäureanhydrid.

Digitized by Google

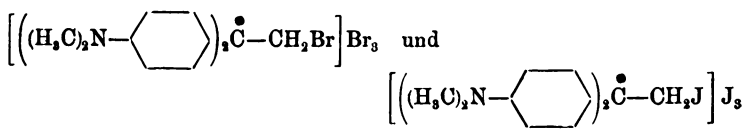
daß sich Dianisyläthylen, welches durch Bromdampf tiefblauviolett gefärbt wird, in Überchlorsäure nur tieforange löst, und daß erst Dianisyl-*brom*-äthylen auch mit Überchlorsäure eine tief violette Farbreaktion gibt, und daß, ganz in Übereinstimmung damit, das System Dianisyl-methyläthylen + Brom dem System Dianisyl-*brom*-methyläthylen + Überchlorsäure entspricht, indem in beiden Fällen die Farbe violett ist.

Über die Konstitution der halochromen Verbindungen der Diarylāthylene mit *Säuren* kann kein Zweifel herrschen, zumal die *gesättigten* Substanzen: Dianisyl-dichloräthan, Dianisyl-trichloräthan und Dianisyl-tribromäthan ganz indifferent gegen Schwefelsäure und Überchlorsäure sind. Wir haben es hier mit Diaryl-alkyl-methyliumsalzen zu tun, die durch Addition der Säuremoleküle an die Äthylenlücke entstehen, z. B.:[1])



farblos *tieforange*

In Analogie hierzu werden wir den beiden von uns isolierten *Halogen*verbindungen der Diarylāthylene, wenn wir auch sie salzartig auffassen, die folgenden Formeln:



geben, nach denen in ihnen *Halogenohalogenide* vorliegen.[2]) Auch die violetten Zwischenphasen bei der Bromierung der Dianisyläthylene sind entsprechend zu formulieren.

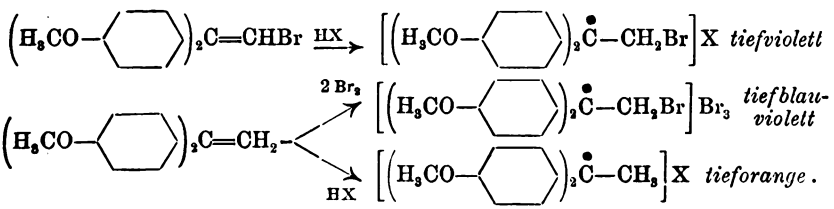
Diese konstitutionelle Auffassung der Halogenverbindungen läßt es ohne weiteres begreiflich erscheinen, daß

[1]) Über die Theorie und die Formulierung der „Carboniumsalze" siehe W. Dilthey, J. pr. [2] **109**, 273 (1925).

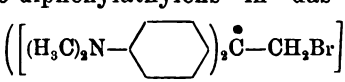
[2]) Siehe hierzu vor allem auch: R. Wizinger, Über Tetraphenyläthanfarbstoffe (Über Auxochrome und Antiauxochrome I), B. **60**, 1377 (1927); ferner die Wizingersche Habilitationsschrift, Bonn 1927.

Digitized by Google

nach obigem die Säureverbindungen des Dianisyl-*brom*-äthylens — und nicht die des Dianisyl-äthylens — in der Farbe mit der Bromverbindung des Dianisyl-äthylens übereinstimmen; denn es handelt sich ja hier um *Bromosalze* gleicher Art:

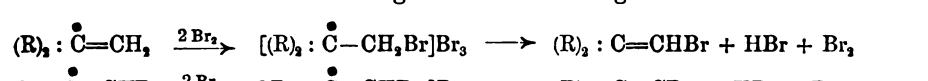


Zur Gewißheit aber wird unsere Vermutung erst dadurch, daß wir das Tetrabromid (Bromoperbromid) des Tetramethyl-diamino-diphenyläthylens in das Bromoperchlorat:



überführen konnten; es entspricht in seiner tiefblauen Farbe ganz dem Bromoperbromid der Reihe.

Jetzt können wir uns auch ein klares Bild von dem Zustandekommen der Halogensubstitution bei Diaryläthylenen machen. Wie uns das folgende Schema zeigt:



ist unsere Auffassung die, daß sich bei der Einwirkung von Brom auf α,α-Diaryläthylene primär kein normales Dibromid bildet unter Absättigung der Doppelbindung[1]), sondern ein *salzartiges* Produkt mit koordinativ ungesättigtem Zentralatom, das dann unter Bromwasserstoff- und Bromabspaltung in das Bromsubstitutionsprodukt übergeht, ein Vorgang der ionentheoretisch darauf beruht, daß ein Elektron von einem H-Atom des CH_2Br- bzw. $CHBr_2$-Restes an das positiv geladene Zentralatom wandert, worauf das H-Atom als H-Ion abgespalten wird.

Dieser Anschauung über den Substitutionsvorgang bei

[1]) Wenigstens nicht bei gewöhnlicher Temperatur.

Digitized by Google

Diaryläthylenen schreiben wir allgemeinere Bedeutung zu. Wir nehmen also an, *daß sich ganz allgemein bei der Substitution eines Äthylenkörpers durch irgendein Atom oder Radikal ein salzartiges Zwischenprodukt bildet*, dem vielleicht in bestimmten Fällen ein *normales* Additionsprodukt :CX—CX: vorausgeht[1]), aber nicht vorauszugehen braucht. Daß gerade bei den Diaryläthylenen die Substitution so überraschend leicht erfolgt, liegt daran, daß hier, bedingt durch die Bindung zweier Arylreste an ein und dasselbe Kohlenstoffatom, die Entstehung einer salzartigen Verbindung, eines Diaryl-alkyl-methyliumsalzes, in der Konstitution direkt begründet ist.

Liegt kein Grund zur Ausbildung eines salzartigen Zustandes vor, wie etwa beim Äthylen oder beim Stilben, so bleibt auch der Substitutionsvorgang aus.

Es ist nun recht naheliegend, unsere Substitutionstheorie auch auf die Halogenisierung (Nitrierung, Sulfurierung usw.) *aromatischer Substanzen* zu übertragen.

Daß sich eine solche Übertragung glatt durchführen läßt und manche Erfahrungstatsachen aufs einfachste erklärt, sei noch kurz gezeigt.

Bekanntlich verläuft die Einwirkung von Brom und Chlor auf Benzol ohne Anwendung spezifischer Katalysatoren recht langsam und führt zu *Additionsprodukten.* Fügt man aber dem Reaktionsgemisch sogenannte Halogenüberträger, wie etwa Jod, Aluminiumchlorid, Eisenchlorid, Antimonpentachlorid, Molybdänchlorid usw. hinzu, so findet eine energische Reaktion unter Bildung von *Substitutionsprodukten* statt.

Diese Wirkung der Halogenüberträger wird dann ohne weiteres verständlich, wenn man auch bei der Substitution des Benzolkerns als letzte Vorstufe ein *Halogenosalz* annimmt, und nicht etwa ein normales Äthylenhalogenid. Wissen wir doch von der Chemie der Triarylmethylhalogenide her, daß gerade Jod, Eisenchlorid, Antimonpenta-

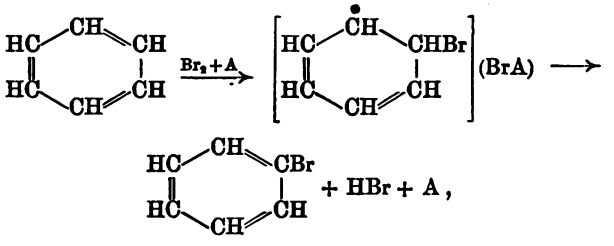
[1]) Welches sich dann, etwa durch Erhitzen, in eine salzartige Verbindung umlagert.

Digitized by Google

chlorid usw. *salzbildend* wirken, indem sie sich an das Halogenatom dieser Halogenide koordinativ anlagern.

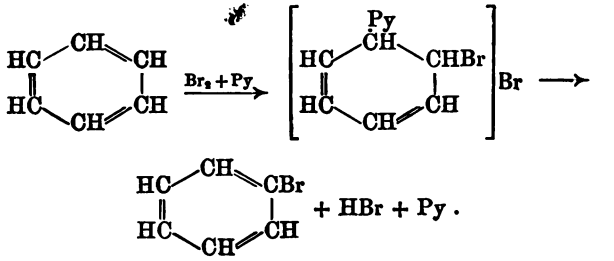
Die Halogenüberträger fördern deshalb die Kernsubstitution des Benzols und seiner Derivate, weil sie die Bildung von Halogenosalzen als Zwischenprodukte ermöglichen.

Wir können so folgendes Schema für die Bildung von Brombenzol und verwandten Verbindungen aufstellen (A = Halogenüberträger):



welches die salzbildende und katalytische Rolle der Halogenüberträger klar zum Ausdruck bringt.

Ein Halogenüberträger ganz besonderer Art ist das *Pyridin.* Seine Wirkung wird uns sofort klar, wenn wir uns daran erinnern, daß die Triarylmethyl-halogenide nicht nur durch Addition von Metallsalzen an das Halogenatom, sondern auch durch Einschiebung von Pyridin zwischen das Halogenatom und den Triarylmethylrest zu Salzen (Pyridiniumsalzen) werden. Die folgende Formulierung bedarf daher keiner weiteren Erläuterung:



Es sei hier ausdrücklich betont, daß Meerwein[1]) bei

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

der Kernsubstitution aromatischer Substanzen ebenfalls salzartige Verbindungen als Zwischenprodukte annimmt.

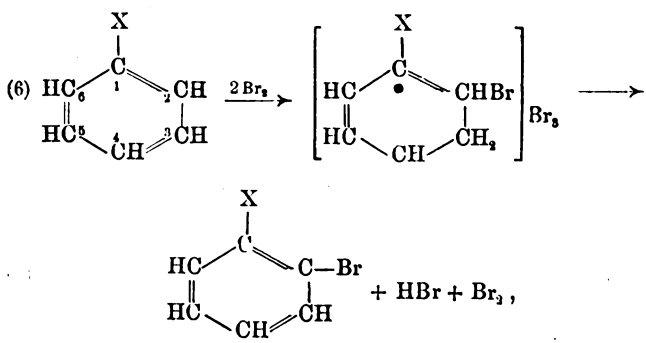
Unsere Theorie wirft auch neues Licht auf die Tatsache, daß bei den Phenolen, Phenoläthern und aromatischen Aminen die Halogenisierung auch *ohne* Halogenüberträger leicht erfolgt, und zwar vorzugsweise in *ortho-* und *para-*Stellung.

Eine Verbindung der Formel (6) (X=OH, OCH_3, NH_2 usw.) enthält eine Äthylenlücke, welche in ihrer konstitutionellen Eigenart weitgehend der aliphatischen Äthylenlücke im Diphenyläthylen entspricht, sich also gegen Brom ähnlich wie diese verhalten wird. Es ist das die Lücke 1, 2, die am Kohlenstoffatom 1 mit dem Substituenten X und dem Äthylenrest 5, 6 verbunden ist. Daß wir die Äthylenlücke 5, 6 mit dem einen der beiden Phenyle des Diphenyläthylens vergleichen dürfen, leuchtet ohne weiteres ein; die Parallelisierung des Substituenten X (OH, OCH_3, NH_2) mit dem zweiten Phenylrest ergibt sich daraus, daß die Triarylmethyliumsalze (1) ganz den Hydroxoverbindungen (2), den Methoxyverbindungen (3) und den Aminoverbindungen (4) und (5) entsprechen:

(1) $[(R)_2:\overset{\bullet}{C}-R]X$, (2) $[(R)_2:\overset{\bullet}{C}-OH]X$, (3) $[(R)_2:\overset{\bullet}{C}-OCH_3]X$,

(4) $[(R)_2:\overset{\bullet}{C}-NH_2]X$, (5) $[(H_2N)_2:\overset{\bullet}{C}-NH_2]X$.

Diese Überlegung führt zwanglos zu dem Reaktionsschema:



Digitized by Google

nach welchem die positivierenden Gruppen OH, OCH_3 und NH_2 die salzbildende, koordinative Lücke (die positive Ladung) möglichst nah an sich heranziehen und so die *ortho*-Substitution hervorrufen. Die Möglichkeit einer *para*-Substitution ist durch das Vorliegen des konjugierten Lückensystems 1, 2; 3, 4 gegeben[1]); eine *meta*-Substitution ist — ganz in Übereinstimmung mit der Erfahrung — nach diesem Schema ausgeschlossen bzw. bedeutend erschwert.

In diesem Zusammenhang ist die von Schneider und Seebach[2]) gefundene Tatsache von großem Interesse, daß *s*-Trianisylbenzol mit Bromdampf eine smaragdgrün gefärbte Verbindung gibt, die unter Bromwasserstoffabspaltung in noch nicht näher untersuchte Bromsubstitutionsprodukte übergeht. Dieses Verhalten des Trianisylbenzols erinnert lebhaft an die Gattermannschen Farbenreaktionen.

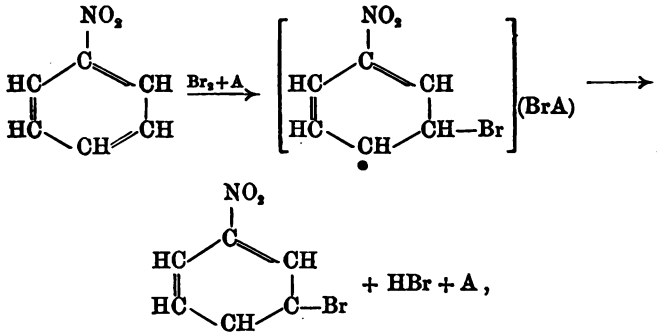
Eine Erörterung verdient noch die Frage, warum die *Nitrogruppe* einen neu eintretenden Substituenten im wesentlichen in *meta*-Stellung zwingt. Hier dürfte folgende Betrachtung zum Ziel führen: Während die Gruppen OH, OCH_3 und NH_2 als positivierende Reste die Bildung eines positiven Ions fördern, bzw. erst ermöglichen, hat die Gruppe NO_2 einen ausgesprochen negativierenden Charakter, erschwert also die Entstehung eines positiven Ions. Für die primäre Bildung eines Bromosalzes aus Brom und Nitrobenzol wird also zunächst einmal — wie ja auch die Erfahrung zeigt — ein die Salzbildung fördernder Halogenüberträger notwendig sein. Ein solches Bromosalz kann aber nur so konstituiert sein, daß die salzbildende (positiv geladene) Lücke möglichst weit weg von der negativierenden Nitrogruppe zu liegen kommt, also in Stellung 4. Damit kommen wir aber zu dem Bromierungsschema:

---

[1]) Es wäre von Wichtigkeit, die Halogenisierung der Verbindung $(C_6H_5)_2C{=}CH{-}CH{=}CH_2$ zu untersuchen.

[2]) B. **54**, 2301 (1921).

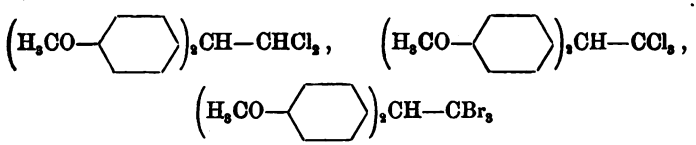
Digitized by Google



welches die *meta*-Orientierung der Nitrogruppe recht einfach erklärt.

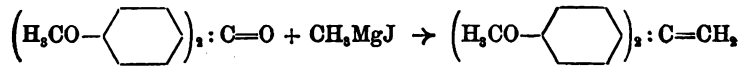
An experimentellen Einzelheiten sei hier folgendes mitgeteilt:

Von den oben erwähnten drei halogenisierten Dianisyläthanderivaten:



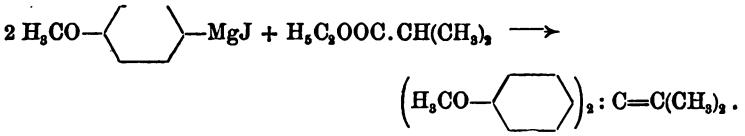
sind die ersten beiden schon von Wiechell[1]) und Elbs[2]) beschrieben worden. Die Tribromverbindung ist neu; sie entsteht durch Kondensation von Anisol mit Bromalhydrat und bildet farblose Prismen vom Schmelzp. 114°.

α,α-Dianisyl-äthylen und α,α-Dianisyl-methyläthylen sind zuerst von Gattermann[3]) durch Einwirkung von Anisol auf Acetylchlorid bzw. Propionylchlorid erhalten worden. Wir stellten diese und verwandte Verbindungen in guter Ausbeute und großer Reinheit durch Behandeln von Dianisylketon mit Methyl- bzw. Äthyl-magnesiumjodid dar, ferner durch Einwirkung von Säureestern auf Anisylmagnesiumjodid, z. B.:

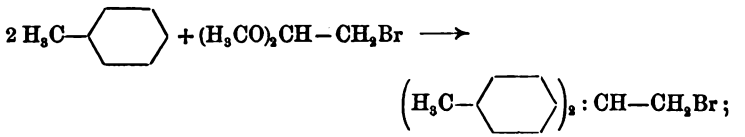


[1]) A. 279, 337 (1894).
[2]) J. pr. (2) 47, 68 (1893).
[3]) B. 22, 1131 (1889).

Digitized by Google



Für das schon bekannte *p,p-Ditolyläthylen*[1]) ist eine sehr geeignete neue Darstellungsweise die Kondensation von Toluol mit Monobrom-acetaldehyd-dimethylacetal[2]) zum Ditolyl-β-bromäthan und Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf diese Verbindung:



sie ist, wie uns die Bildung des *Dixylyläthylens* zeigte, allgemeinerer Anwendung fähig.

Über die bromhaltigen Dianisyläthylene finden sich die wichtigsten Tatsachen schon weiter oben erwähnt. Die entsprechenden *chlorhaltigen* Verbindungen wurden nach Fritsch und Feldmann[3]) bzw. Wiechel[4]) synthetisiert.

Versuchsteil.

1. *Di-anisyl-tribromäthan.*

Man fügt zu einer Lösung von 10 g Bromal in 20 ccm Eisessig 8 g Anisol und dann unter Umschütteln und Kühlen 50 ccm konz. Schwefelsäure, zuerst tropfenweise und dann in Anteilen von etwa 3 ccm. Läßt man nun das Reaktionsgemisch über Nacht stehen und gießt in Wasser, so scheidet sich das Kondensationsprodukt als teils krümelige, teils fadenziehende Masse ab. Sie wird zuerst mit Wasser, dann mit Methylalkohol gut durchgeknetet, in wenig siedendem Chloroform gelöst, mit dem doppelten Volumen Alkohol versetzt, wieder etwas erwärmt und zur Krystallisation beiseite gestellt. Es scheiden sich farblose, glänzende Prismen ab,

[1]) Bistrzycki u. Reintke, B. **38**, 840 (1905).
[2]) Darstellung dieser Verbindung nach E. Späth, M. **36**, 5 (1915).
[3]) A. **306**, 79 (1899). [4]) A. **279**, 338 (1894).

Digitized by Google

die nach nochmaligem Umlösen aus Chloroform + Alkohol bei 114° schmelzen. —

Wenig löslich in kaltem, ziemlich löslich in siedendem Alkohol, mittel löslich in Äther; Chloroform und Benzol lösen äußerst leicht. Farblos löslich in konz. Schwefelsäure; bei geringem Erwärmen färbt sich die Schwefelsäurelösung tief weinrot. Die Lösung in wasserfreiem Benzol gibt mit Zinntetrachlorid keine Farbenreaktion; eine solche bleibt auch aus, wenn die kristallisierte Substanz Bromdämpfen ausgesetzt wird.

0,1158 g Subst.: 0,1356 g AgBr.

$C_{16}H_{15}O_2Br_3$ Ber. 50,08 Gef. Br 49,83.

2. *α,α-Dianisyläthylen.*

Zuerst erhalten von Gattermann[1]) aus Anisol und Acetylchlorid bei Gegenwart von Aluminiumchlorid. — Aus siedendem Alkohol umkristallisiert: Schöne, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 142°. Ausbeute aus 30 g Anisol nur 2 g Dianisyläthylen.

a) *Darstellung aus Dianisylketon und Methylmagnesiumjodid.*

Dianisylketon wurde nach Schnackenberg und Scholl[2]) aus Anissäurechlorid, Anisol und Aluminiumchlorid dargestellt. Aus Alkohol umkristallisiert: Farblose Nadeln vom Schmelzp. 143—144°.

Man gibt zu einer Grignardlösung, hergestellt aus 3 g Magnesium, 20 g Jodmethyl und 40 ccm absolutem Äther, in drei Portionen, 9,5 g feinst gepulvertes Dianisylketon, aufgeschlämmt in 20 ccm absolutem Äther. Der Temperaturanstieg ist zuerst nur gering, erst beim Eintragen der letzten Anteile des Ketons beginnt der Äther zu sieden, wobei das Keton in Lösung geht. Man läßt das Reaktionsgemisch über Nacht stehen, versetzt unter Kühlung mit Eis und säuert mit verdünnter Schwefelsäure an. Es scheidet sich ein fester Niederschlag aus, der mit Äther aufgenommen wird; die ätherische Lösung wird nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abgedampft, der kristallisierte Rückstand aus Alkohol umkristallisiert.

Glänzende, farblose Blättchen vom Schmelzp. 142—143°, die im Gemisch mit Dianisyläthylen aus Anisol und Acetylchlorid keine Schmelzpunktsdepression geben. Ausbeute: 8 g Rohprodukt, 7 g reine Verbindung.

[1]) B. 22, 1129 (1889). [2]) B. 36, 654 (1903).

Digitized by Google

b) *Darstellung aus Anisylmagnesiumbromid und Essigester.*

Reines p-Bromanisol wurde aus Anisol und Brom bei Gegenwart von Eisennägeln dargestellt; es bildet eine schneeweiße Krystallmasse vom Schmelzp. + 9°. Als Nebenprodukt entstanden 2,4-Dibromanisol vom Schmelzp. 62° und etwas o-Bromanisol. Das p-Bromanisol wurde durch sein Nitroderivat vom Schmelzp. 85° näher charakterisiert.

Man gibt zu einer Grignardlösung, erhalten aus 4,8 g mit Jod aktivierten Magnesiumspänen, 40 g gut getrocknetem p-Bromanisol und 40 g absolutem Äther, durch den Kühler in kleinen Portionen 9 g Äthylacetat, wobei heftige Reaktion eintritt. Nachdem man das Reaktionsgemisch noch 1 Stunde erwärmt hat, kühlt man ab und versetzt vorsichtig mit Eis und dann mit Salzsäure. Es fällt so das Dianisyläthylen in guter Ausbeute als schwach hellbraun gefärbtes Pulver aus, welches mit Äther aufgenommen wird. Die ätherische Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und der Äther abdestilliert. Aus heißem Alkohol umkrystallisiert, bildet das Dianisyläthylen schöne, glänzende Blättchen vom Schmelzp. 142—143°.

In den halochromen Eigenschaften war das so erhaltene Dianisyläthylen zunächst verschieden von den übrigen Substanzproben. Es löste sich in konzentrierter Schwefelsäure nicht schön orangefarben, sondern braun. Erst durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle gelang es, die geringe Beimengung, welche die Halochromie störte, zu entfernen.

3. *α,α-Dianisyl-β-methyl-äthylen.*

Über die Darstellung dieser Verbindung aus Anisol und Propionsäurechlorid siehe Gattermann, B. 22, 1129 (1889).

Um das Dianisyl-methyläthylen in glatter Reaktion aus Dianisylketon zu erhalten, werden zu einer Grignardlösung, hergestellt aus 6 g Äthylbromid, 2 g Magnesium und 20 ccm absolutem Äther, 3 g fein gepulvertes Dianisylketon und noch 20 ccm absoluter Äther gegeben. Unter mäßig starker Wärmeentwicklung färbt sich die Lösung orange. Sie wird 2 Stunden lang zum Sieden erhitzt, dann abgekühlt, mit zerstoßenem Eis und 20 ccm Salzsäure versetzt und ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Schicht mit Chlorcalcium wird der Äther abdestilliert und der krystal-

Digitized by Google

linische Rückstand aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Ausbeute an reinem, farblosem Dianisyl-methyläthylen vom Schmelzpunkt der Literatur (100—101°) 2,8 g.

4. *α,α-Dianisyl-β,β-dimethyläthylen.*

Man gibt zu einer Grignardlösung, hergestellt aus 2,4 g mit Jod aktiviertem Magnesium, 18,8 g p-Bromanisol und 40 ccm Äther, in vier Anteilen ein Gemisch von 4 g Isobuttersäureäthylester in 10 ccm Äther. Die Umsetzung ist ziemlich stürmisch. Das Reaktionsgemisch wird noch 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt, dann mit Eis und Salzsäure versetzt, mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Die ätherische, mit Natriumsulfat getrocknete Schicht hinterläßt nach dem Wegblasen des Äthers ein schwarzbraunes Öl, das nicht zum Erstarren zu bringen ist und stark nach Anisol riecht. Bei der fraktionierten Destillation des Öls im Hochvakuum (bei 1,5—2 mm Druck) geht zunächst ein Vorlauf über, dann bei 150—185° (Hauptanteil bei 165°) ein hellgelbes Öl, das bald krystallinisch erstarrt; im Kolben bleibt ein schwarzes, hartes Pech zurück. Beim Umkrystallisieren des erstarrten Öls aus heißem Alkohol krystallisiert zunächst Dianisyl aus, dann beim weiteren Verdunsten in reichlicher Menge das gesuchte Dianisyldimethyläthylen. Es bildet in reinem Zustand schöne, farblose Blättchen vom Schmelzp. 64°, die in kaltem Alkohol mäßig leicht, in siedendem Alkohol, in Benzol, Chloroform und Äther leicht löslich sind. Konz. Schwefelsäure löst mit tief oranger Farbe; Bromdampf färbt die Krystalle tief violett.

Die gleiche Verbindung erhält man in guter Ausbeute bei der Einwirkung von Dianisylketon auf einen großen Überschuß von Isopropylmagnesiumbromid.

0,1341 g Subst.: 0,3954 g CO_2 und 0,0914 g H_2O.

$C_{18}H_{20}O_2$	Ber. C 80,55	H 7,52
	Gef. „ 80,41	„ 7,63.

5. *α,α-Di-p-tolyl-äthylen.*

Darstellung aus Toluol und Brenztraubensäure siehe A. Bistrzycki und E. Reintke.[1])

[1]) B. 38, 840 (1905).

Digitized by Google

Von uns durch Kondensation von Toluol mit Bromaldehyd-dimethylacetal erhalten, welch letzteres durch Einwirkung von Brom auf Paraldehyd und Umsatz des Bromaldehyds mit Methylalkohol gewonnen wird.[1]) — Man gibt zu einem Gemisch von 18,4 g Toluol und 14 g Bromaldehyd-dimethylacetal unter Kühlung, in kleinen Portionen, 100 ccm konz. Schwefelsäure; die Kondensation setzt sofort ein, wobei gleichzeitig geringe Bromwasserstoffabspaltung erfolgt. Nach einstündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur gießt man die Reaktionsmasse in $1^1/_2$ Liter Wasser, nimmt das abgeschiedene Öl in Äther auf, schüttelt die ätherische Lösung mit Natriumcarbonatlösung durch und trocknet mit wasserfreiem Natriumsulfat. Dann wird der Äther auf dem Wasserbad abdestilliert und der ölige Rückstand mit der berechneten Menge methylalkoholischem Kali (50 ccm CH_3OH + 6 g KOH + 5 ccm H_2O) drei Stunden lang am Rückflußkühler erhitzt und das Reaktionsprodukt, welches beträchtliche Mengen von Bromkalium enthält, in Wasser gegossen. Das abgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther und das unverbrauchte Toluol abdestilliert. Bei der Destillation des Rückstandes im Hochvakuum bei 2 mm Druck gehen die ersten Tropfen bei 140° über; bei 150—160° werden mehrere Gramm einer schwach gelben Flüssigkeit erhalten; dann steigt die Temperatur ziemlich rasch an und es destilliert bei etwa 220° unter starker Bromwasserstoffentwicklung ein zähes, dunkelbraunes Öl über. Die hochsiedende Fraktion erstarrt nicht; die Fraktion vom Siedep. 150—160° wird in einer Kältemischung fast völlig krystallinisch und läßt sich dann auf Ton abpressen. Aus warmem Alkohol umkrystallisiert: Farblose Blättchen vom Schmelzp. 61°, die mit den Krystallen des schon bekannten Ditolyläthylens identisch sind.

Mit Bromdampf geben die Krystalle keine Farbenreaktion; konz. Schwefelsäure löst mit tief gelber Farbe.

---

[1]) P. Freundler u. Ledru, C. r. **140**, 794 (1905); E. Späth, M. **36**, 5 (1915).

Digitized by Google

6. *α,α-Dixylyl-äthylen*[1]).

Man läßt zu einem in einer Kältemischung gekühlten Gemisch von 22 g m-Xylol und 15 g Bromacetaldehyd-methyl-acetal während 1 Stunde unter energischem Turbinieren 150 ccm konz. Schwefelsäure tropfen. Dann turbiniert man noch drei Stunden lang ohne Kältemischung und läßt über Nacht stehen. Es hat sich dann an der Oberfläche eine hellgrau-braune, weiche Masse abgeschieden. Gießt man nun die ganze Reaktionsmasse in 1 Liter Wasser, so setzt sich ein dunkles Öl ab, aus dem man durch Wasserdampfdestillation unverbrauchtes Xylol und andere Stoffe abbläst. Man erhitzt jetzt die heiße Lösung des dunklen Öls in 200 ccm Methylalkohol (etwas schwarzes Öl bleibt ungelöst) 6 Stunden lang am Rückflußkühler mit methylalkoholischem Kali (20 g KOH + 20 ccm H_2O + 100 ccm CH_3OH), wobei sich ein feinkörniger Niederschlag von Bromkalium abscheidet, fügt 40 ccm Eisessig hinzu, engt die Lösung auf ein Viertel ein, verdünnt mit 1 Liter Wasser und äthert das abgeschiedene gelbe Öl aus. Aus den mit Chlorcalcium getrockneten Ätherauszügen wird zunächst der Äther, dann über freier Flamme Essigsäure und Methylalkohol abdestilliert. Den Rückstand unterwirft man mehrfacher Vakuumdestillation. Man erhält so schließlich eine Hauptfraktion, die bei 17 mm Druck bei 197—200° siedet. Ausbeute etwa 5 g. In dieser Fraktion, die ein blaßgelbes Öl darstellt, liegt das gesuchte Dixylyläthylen vor.

Beim Abkühlen wird das Dixylyläthylen dickflüssig, bleibt aber auch bei − 3° klar, ohne Kristalle abzusetzen. In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol mittellöslich, in Äther, Eisessig, Ligroin und Benzol leicht löslich. Konz. Schwefelsäure löst mit orangeroter Farbe, Zinntetrachlorid in Benzollösung gibt vorübergehende Orangefärbung. Bromdampf färbt die auf Filtrierpapier befindliche Substanz tieforange (Bromfarbe?), dann tritt unter Entfärbung Bromwasserstoffentwicklung ein.

$C_{18}H_{20}$ Ber. C 91,5; H 8,5 Gef. C 91,8; H 8,8.

7. *α,α-Dianisyl-β-bromäthylen.*

Man fügt zu einer Lösung von 2,4 g Dianisyläthylen in 80 ccm Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff eine Lösung von 1,6 g Brom (molekulares Verhältnis 1:1) in 10 ccm des gleichen Lösungsmittels. Die Bromfarbe verschwindet bald und es entwickelt sich reichlich Bromwasserstoff. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad hinterbleibt ein hellrosa-farbener Sirup, der bald zu merkwürdigen, anemonenartigen Krystallaggregaten erstarrt. Sie werden aus Alkohol um-

[1]) Siehe auch E. Hepp, B. 7, 1416 (1874).

Digitized by Google

krystallisiert. Schöne, farblose Blättchen vom Schmelzp. 84°, die sehr leicht löslich in Äther, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Eisessig und Alkohol sind. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit tief carminroter Farbe; Bromdampf färbt die Krystalle tief violett.

0,1517 g Subst.: 0,0897 g AgBr.

$C_{16}H_{15}O_2Br$ Ber. 25,05 Br. Gef. 25,16 Br.

Zur Konstitutionsbestimmung wurde das Dianisyl-bromäthylen mit Chromsäure oxydativ abgebaut. Zur siedenden Lösung von 1,4 g Bromkörper in 20 ccm Eisessig wurde die siedende Lösung von 1,4 g Chromsäure in der gleichen Menge Eisessig gegeben. Die Oxydation war in wenigen Minuten beendet und die Chromsäure in dunkelgrünes Chromisalz übergegangen. Beim Eingießen der abgekühlten Lösung in viel Wasser entstand eine feine Aufschlämmung, die sich beim kräftigen Umrühren zusammenballte und dann abgesaugt, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet werden konnte. Es hinterblieb ein schwach braungelbes Pulver. Aus Alkohol umkrystallisiert: Glänzende, farblose Blättchen vom Schmelzp. 143—144°. Eine Mischprobe mit Dianisylketon vom Schmelzp. 144° zeigt keine Depression. Das Bromatom des Dianisyl-bromäthylens muß sich also in der Seitenkette befinden.

8. *α,α-Dianisyl-β,β-dibromäthylen.*

a) *Aus Dianisyl-bromäthylen.* Man gibt solange tropfenweise, unter Umschütteln, eine verdünnte Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff zu einer Lösung von 1 g Dianisylbromäthylen in 15 ccm Tetrachlorkohlenstoff, bis die Bromfarbe nicht mehr verschwindet. Nach dem Eindampfen auf dem Wasserbad bleiben lange Nadeln zurück, die durch geringe Verunreinigungen graurot gefärbt sind. Aus heißem Alkohol krystallisiert die Verbindung beim Erkalten in schönen, farblosen Nadeln, die bei 93—94° schmelzen. — Leicht löslich in Äther, Benzol und Tetrachlorkohlenstoff, mäßig löslich in kaltem, leicht löslich in warmem Alkohol. Konz. Schwefelsäure löst mit tief carminroter Farbe. Bromdampf färbt die Krystalle tief carminrot.

0,1293 g Subst.: 0,1215 g AgBr.

$C_{16}H_{14}O_2Br_2$ Ber. Br 40,17 Gef. Br 39,99.

b) *Aus Dianisyl-tribromäthan.* Man fügt zu einer Lösung von 1 Mol Dianisyl-tribromäthan in Methylalkohol eine

Digitized by Google

Lösung von etwas mehr als 1 Mol KOH im gleichen Lösungsmittel und erwärmt 1 Stunde am Rückflußkühler. Dann gießt man in viel Wasser, filtriert den Niederschlag ab und krystallisiert ihn aus Alkohol um. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 94°, die im Gemisch mit dem nach a) dargestellten Produkt keine Depression geben.

0,1439 g Subst.: 0,1366 g AgBr.

Gef. Br 40,40.

9. *α,α-Di-bromanisyl-β,β-dibromäthylen.*

a) *Aus Dianisyl-äthylen.* Man gibt zur Lösung von Dianisyläthylen in Eisessig überschüssiges Brom (starke HBr-Entwicklung) und verdampft auf dem Wasserbad zur Trockne. Dann nimmt man den Rückstand in nicht zuviel Benzol auf, filtriert und setzt das vierfache Volumen Methylalkohol hinzu. Die Tetrabromverbindung wird so fast quantitativ als fein krystallinisches Pulver erhalten. Aus Eisessig umkrystallisiert: fein krystallinisches, weißes Pulver; aus Alkohol: kleine, farblose Nadeln. Schmelzpunkt 150°. Sehr wenig löslich in kaltem Alkohol, etwas besser in siedendem; mäßig löslich in Äther, leicht löslich in Benzol und Tetrachlorkohlenstoff. Eisessig löst etwas besser als Alkohol. Konz. Schwefelsäure löst mit blauvioletter Farbe; Bromdampf färbt die Krystalle nicht an.

0,1714 g Subst.: 0,2308 g AgBr.

$C_{16}H_{12}O_2Br_4$ Ber. Br 57,52 Gef. Br 57,30.

b) *Aus Dianisyl-dibromäthylen.* Gibt man die Lösungen von Dianisyl-dibromäthylen und überschüssigem Brom in Tetrachlorkohlenstoff zusammen, so tritt starke HBr-Entwicklung ein. Dampft man nun auf dem Wasserbad zur Trockne und krystallisiert den Rückstand aus Alkohol um, so erhält man kleine, farblose Nadeln, die bei 150° schmelzen. Eine Mischprobe der nach a) und b) dargestellten Verbindungen zeigt keine Depression; sie sind also identisch.

Eine weitere Bromierung der Tetrabromverbindung war nicht möglich.

c) *Oxydativer Abbau.* Man vermischt die siedenden Lösungen von 0,5 g Di-bromanisyl-dibromäthylen in 20 ccm Eisessig und von 0,3 g Chromsäure in 10 ccm Eisessig miteinander. Die Farbe der Flüssigkeit schlägt sofort nach

Digitized by Google

Grün um und es entsteht reichlich Bromdampf. Nachdem man etwa 1 Minute lang erhitzt hat, hört die Bromentwicklung auf; man gießt dann das Reaktionsprodukt (nach dem Abkühlen) in Wasser, filtriert den krystallinischen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Wasser und trocknet ihn auf Ton. Zur Reinigung fällt man das Oxydationsprodukt aus benzolischer Lösung mit Methylalkohol wieder aus und krystallisiert es dann nochmals aus Benzol + Methylalkohol um. Schmelzpunkt der reinen Verbindung 181°. Eine Mischprobe mit Dibrom-dianisylketon zeigte keine Depression.

10. *α,α-Dianisyl-β-methyl-β-bromäthylen.*

Man gibt eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff, die pro ccm 0,05 g Brom enthält, tropfenweise zur Lösung von 1 g Dianisyl-methyläthylen in 35 ccm Tetrachlorkohlenstoff. Die Bromfarbe verschwindet sofort und bleibt erst bestehen, wenn auf 1 Mol Äthylenkörper genau 1 Mol Brom verbraucht ist. Verjagt man nun das Lösungsmittel auf dem Wasserbad, so bilden sich zunächst am Rand der Lösung tief violette Tropfen, dann wird die ganze Lösung violett und schließlich bleibt ein braunes Öl zurück, welches man unter Erwärmen in wenig Alkohol löst. Beim Abkühlen der alkoholischen Lösung scheiden sich schöne, schwach gelb gefärbte Prismen vom Schmelzp. 55,5° aus. Krystallisiert man sie mehrfach aus Alkohol um, so erhält man schließlich farblose Krystalle, die bei 57° schmelzen. Leicht löslich in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äther, Eisessig und Alkohol. Konz. Schwefelsäure löst mit tief carminroter Farbe. Bromdampf färbt die Krystalle vorübergehend tief violett.

Die Bromierung des Äthylenkörpers kann auch in Eisessiglösung durchgeführt werden.

0,1299 g Subst.: 0,0733 g AgBr.

$C_{17}H_{17}O_2Br$ Ber. Br 23,99 Gef. Br 24,02.

11. *α,α-Di-bromanisyl-β-methyl-β-brom-äthylen.*

Eine Lösung von Dianisyl-methyl-äthylen in Tetrachlorkohlenstoff wird mit einem großen Überschuß von

Digitized by Google

Brom versetzt. Dann wird auf dem Wasserbad eingedampft und der Rückstand, der allmählich krystallinisch erstarrt, aus Alkohol umkrystallisiert. Kleine, farblose, sternförmige Krystallaggregate vom maximalen Schmelzpunkt 131°. Sehr leicht löslich in Chloroform, Äther, heißem Alkohol und heißem Eisessig; bei Zimmertemperatur lösen Alkohol und Eisessig nur mäßig. Konz. Schwefelsäure gibt eine starke, rotstichig violette Halochromie; Bromdampf verändert die Krystalle nicht.

0,1841 g Subst.: 0,2085 g AgBr.

$C_{17}H_{15}O_2Br_3$ Ber. Br 48,88 Gef. Br 48,20.

12. *α,α-Di-p-dimethylaminophenyl-äthylen.*

Diese Verbindung ist zuerst von M. Freund und Fr. Mayer[1]), später von G. Busignies[2]) beschrieben worden. H. Fecht[3]) erhielt die Verbindung in fast quantitativer Ausbeute durch Einwirkung von 1 Mol Michlerschem Keton auf 1 Mol Methylmagnesiumjodid in ätherisch-benzolischer Lösung. Der Schmelzpunkt liegt nach ihm bei 124°. Da es uns nie gelang, die Verbindung nach den recht kurz gefaßten Angaben von H. Fecht in guter Ausbeute zu gewinnen, so sei hier unsere Arbeitsweise mitgeteilt.

Man fügt zu einer Griguardlösung, hergestellt aus 25 g Jodmethyl, 100 ccm absolutem Äther und 4,2 g Magnesiumspänen, eine in der Wärme hergestellte, dann abgekühlte Lösung von 9 g Michlerschem Keton in 250 ccm Benzol (eine geringe Ausscheidung von Keton schadet nicht), schüttelt gut durch und läßt die orangefarbene Reaktionsmasse 24 Stunden lang stehen. Dann versetzt man mit kaltem Wasser (stürmische Reaktion), fügt 15 ccm Eisessig, 300 g Wasser und 30 g Chlorammonium hinzu, läßt wieder 3 Stunden stehen, trennt die Äther-Benzolschicht ab und schüttelt die wäßrige Lösung zweimal mit Benzol aus. Werden nun die vereinigten, mit Chlorcalcium getrockneten Benzollösungen bis fast zur Trockne abgedampft, so bleibt ein dunkler Rückstand, der bald krystallinisch erstarrt. Durch mehrfaches Umkrystallisieren des auf Ton abgepreßten Rohprodukts aus Alkohol werden schöne, lange, fast ganz farblose (schwach grünlicher Stich) Nadeln oder Blättchen erhalten, deren maximaler Schmelzpunkt bei 123° liegt. Ausbeute an reinem Präparat (Schmelzp. 121—122°) 5 g.

Jodoperjodid. Man gibt zu einer filtrierten Lösung von 1 g Tetramethyldiaminodiphenyl-äthylen in 100 ccm Äther

[1]) B. **39**, 1118 (1906). [2]) C. r. **149**, 349 (1909).
[3]) B. **40**, 3902 (1907).

Digitized by Google

200 ccm einer 1-proc. ätherischen Jodlösung. Es bildet sich ein schwarzvioletter Niederschlag, der abgesaugt, kräftig mit Äther gewaschen und an der Luft getrocknet wird. — Das dunkel-violette Salz ist durchaus beständig; es ist in Wasser, Äther, Benzol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff unlöslich, in Alkohol spurenweise, in Eisessig wenig löslich; in Nitromethan und in Acetonitril löst es sich mit grünstichig blauer Farbe (die Lösungsfarbe in *heißem* Nitromethan ist rein blau). Konz. Mineralsäuren lösen tief gelb. Versetzt man die Nitromethanlösung des Jodojodids mit Äther, so scheidet sich das Salz in kleinen, dunkelvioletten Nädelchen ab, die von 107° ab zu einem zähen Öl zusammensintern, von 150° ab sich unter Aufblähen zersetzen.

0,1566 g Subst.: 0,1895 g AgJ.

$C_{18}H_{22}N_2J_4$ Ber. J 65,63 Gef. J 65,41.

Bromoperbromid. Das Bromoperbromid muß unter völligem Feuchtigkeitsabschluß dargestellt werden, da schon die gewöhnliche Luftfeuchtigkeit zersetzend wirkt. — Man löst 0,5 g Äthylenkörper in etwa 40 ccm über Natrium getrocknetem Äther, filtriert die Lösung und läßt unter Umschütteln eine frisch hergestellte, absolut trockne Lösung von Brom in Äther hinzufließen. Es entsteht ein tief blauer Niederschlag, der unter Feuchtigkeitsabschluß auf eine Nutsche gesaugt, dort mit Äther gewaschen, dann schnell auf eine im Vakuum vorgetrocknete, *schwach* erwärmte Tonplatte gebracht und im Vakuum trocken gesaugt wird. Nach etwa einer Stunde wird die Substanz analysiert (Zersetzung der Substanz im Einschmelzrohr mit rauchender HNO_3 + $AgNO_3$).

0,3114 g Subst.: 0,3812 g AgBr.

$C_{18}H_{22}N_2Br_4$ Ber. Br 54,55 Gef. Br 51,10.

Der etwas zu geringe Bromgehalt wird dadurch bedingt, daß die analysierten Krystalle oberflächlich schon ein wenig zersetzt waren.

Frisch hergestellt, bildet das Salz ein intensiv dunkelblaues Pulver, welches bald grünstichig, nach einigen

Digitized by Google

Stunden hellgrün wird. Wasser löst sehr leicht mit dunkelblauer Farbe, doch trübt sich die Lösung bald. Alkohol, Chloroform, Nitromethan und Acetonitril lösen ebenfalls mit dunkelblauer Farbe. In Äther, Benzol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff unlöslich. Die frisch bereitete wäßrige Lösung gibt mit Silbernitrat sofort einen Niederschlag von Bromsilber, ohne daß Farbänderung eintritt (Bildung von Bromonitrat).

Bromoperchlorat. Das Bromoperchlorat läßt sich durch Umsatz des Bromoperbromids in wäßriger Lösung mit Natriumperchlorat als dunkelblauer Niederschlag erhalten. Weit zweckmäßiger ist folgende Darstellungsweise:

Man löst 0,3 g Äthylenkörper in 10 ccm Eisessig und gibt zur dunkelblauen Lösung 1 g Ferribromid, gelöst in 50 ccm Eisessig. Die Lösung wird noch intensiver blau als sie ursprünglich war; gleichzeitig bildet sich eine geringe dunkelblaue Fällung. Gibt man nun 100 ccm trocknen Äther hinzu, so fällt ein reichlicher, tiefblauer Niederschlag des Eisenbromiddoppelsalzes aus, der abfiltriert und in 50 ccm Wasser gelöst wird; die dunkelblaue Lösung wird möglichst schnell filtriert und mit einer Lösung von 1 g Natriumperchlorat in 10 ccm Wasser versetzt. Es entsteht sofort ein tiefblauer Niederschlag des Bromoperchlorats, während die Lösung nur noch blaßblau gefärbt bleibt.

Das tief dunkelblaue, pulvrige Bromoperchlorat ist im Gegensatz zum Bromoperbromid durchaus beständig; beim Erhitzen tritt Verpuffung unter Feuererscheinung ein. In Wasser, Äther, Benzol, Ligroin und Tetrachlorkohlenstoff ist das Salz unlöslich, in Alkohol und in Eisessig wenig löslich mit rein blauer Farbe. Tief dunkelblau löst es sich in Nitromethan, Acetonitril und Pyridin. Konz. Mineralsäuren geben rote Lösungen, die beim Verdünnen mit viel Wasser wieder einen tiefblauen Niederschlag erzeugen.

0,1773 g Subst.: 0,1388 g AgCl + AgBr (Ber. 0,1319 g). — 0,1388 g AgCl + AgBr: 0,0900 g elektrolytisch abgeschiedenes Ag.

$(C_{18}H_{22}N_2Br)ClO_4$	Ber.	Cl 7,96	Br 17,95
	Gef.	„ 8,05	„ 19,46.

Cl : Br = 1 : 1,07.

Digitized by Google

Zur Geschichte der Isomerie der Fumarsäure und der Maleinsäure;

von *Richard Anschütz.*

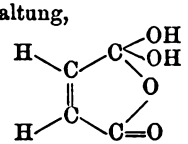
(Dritte Abhandlung.)

(Eingelaufen am 12. März 1928.*)

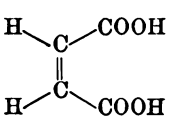
In einer, vor einiger Zeit erschienenen Abhandlung von Richard Kuhn und Friedrich Ebel: „*Über die Aufspaltung von Ringsystemen*“ [1]) wird auch auf meine früheren Arbeiten über Malein-aminsäure, Malein-anil, Malein-anilidsäure und Citracon-anil hingewiesen, die, wie die beiden Forscher sagen, zwar grundlegend sind, aber keine Beachtung gefunden haben.

„Vermutlich deshalb“ — meinen Kuhn und Ebel — „weil er den Schluß zog, daß der Maleinsäure die Formel VI zukommt, der Fumarsäure diejenige VII, die van't Hoff der Maleinsäure zugeschrieben hatte. Der andere Schluß, den wir heute ziehen müssen, *trans*-Aufspaltung,

VI.



VII.



erschien ihm offenbar so gewagt, daß er lieber die *cis-trans*-Isomerie von Fumar- und Maleinsäure leugnete.“

So liegt die Sache nicht. Gegen Ende meiner ersten Abhandlung, in der ich die γ-Dioxylactonformel für die Maleinsäure zu begründen versuchte, habe ich meine Ansicht folgendermaßen zusammengefaßt:

„Besonders möchte ich weiter hervorheben, daß durch Annahme, der Dioxylactonformel für Maleinsäure die van't Hoff-Le Belsche Maleinsäureformel beseitigt werden würde. Die van't Hoff-Le Belsche Erklärung des Zusammenhanges der Fumarsäure mit der Traubensäure wird dagegen durch die neue Maleinsäureformel nicht berührt.“

Diese Stellungnahme ist eigentlich selbstverständlich gewesen, da Kekulé und ich 1880/81 gezeigt hatten [2]), daß

*) Der theoret. Teil der Abhandlung lag der Schriftleitung bereits am 21. 1. 28 vor. H. W.

[1]) B. 58, 2088 (1925). [2]) B. 13, 2150 (1880); 14, 713 (1881).

Digitized by Google

durch Oxydation mit Kaliumpermanganat die Fumarsäure in Traubensäure und die Maleinsäure in Mesoweinsäure übergeht. Dadurch hatte die van't Hoff-Le Belsche Auffassung der Beziehungen von Fumarsäure zur Maleinsäure erst die ihr bis dahin fehlende experimentelle Grundlage erhalten. Wenn ich damals hinzufügte: „Die Isomerie der Fumar- und Maleinsäure selbst steigt allerdings aus dem Gebiet der geometrischen Isomerie, in das der ganz gewöhnlichen Isomerie herab", so wollte ich im Zusammenhang mit den vorhergehenden Sätzen damit sagen, daß ich die sterischen Unterschiede der beiden Säuren zwar anerkenne, daß aber bei der Maleinsäure noch ein strukturkonstitioneller Hauptunterschied hinzukommt, indem es sich bei der Fumarsäure um eine wahre Dicarbonsäure, bei der Maleinsäure um ein γ-Dioxylacton handelt.

Als ich diese erste Abhandlung im März 1887 verfaßte, war mir die Monographie von Johannes Wislicenus: „*Über die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen und ihre Bestimmung in geometrisch-isomeren ungesättigten Verbindungen*"[1]) noch nicht bekannt. Die Naturforscherversammlung in Wiesbaden im September 1887, auf der J. Wislicenus in der ersten allgemeinen Sitzung seine mit großem Beifall aufgenommene Rede: „*Über die Entwicklung der Lehre von der Isomerie chemischer Verbindungen*" hielt[2]), gab mir die willkommene Gelegenheit in der zweiten Sitzung der Sektion für Chemie am 21. September vor einem großen Kollegenkreis meine Ansichten über die Konstitution der Maleinsäure darzulegen und als erster die Wislicenussche Erklärung der Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure anzugreifen.[3]) Ich lege Wert darauf dies ausdrücklich festzustellen, da Arthur Michael für

[1]) XIV. Band der Abh. d. math.-phys. Kl. d. Kg. Sächs. Ges. d. Wissensch. Im Sommer 1887 auch als Sonderabdruck bei S. Hirzel, Leipzig, erschienen.

[2]) Tageblatt der 60. Naturforscher-Versammlung in Wiesbaden 1887, S. 47—60.

[3]) a. a. O. S. 239; ferner ausführlicher Chemiker-Ztg. 1887, II. Semester 1212, 1244.

Digitized by Google

sich dieses Verdienst in Anspruch nahm[1]) unter Hinweis auf seine im Frühjahr 1888 erschienene Kritik[2]) der Abhandlung von Joh. Wislicenus; offenbar waren ihm meine in Wiesbaden 1887 gemachten Darlegungen entgangen. In meinem Vortrag begründete ich zuerst an der Hand meiner im Frühjahr 1887 erschienenen Annalen-Abhandlung **239**, 161 und einiger in der Zwischenzeit gemachter neuer Beobachtungen die γ-Dioxylactonformel der Maleinsäure. Zum Schlusse wendete ich mich gegen die von Joh. Wislicenus aufgestellte Theorie des Reaktionsmechanismus der Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure mit Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure. Nach dieser Theorie

„kann ein Übergang von Maleinsäure in Fumarsäure nur so erfolgen, daß zunächst die doppelte Kohlenstoffbindung der Maleinsäure gelöst und aus der intermediär gebildeten substituierten Bernsteinsäure die Fumarsäure entsteht, z. B. bei der Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure mittels Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure, bei der Umwandlung von Maleinanil in Fumarsäure. Allein unter den Bedingungen, unter denen die angeführten Übergänge stattfinden, sind die wohlbekannten substituierten Bernsteinsäuren, deren intermediäre Bildung und Zersetzung durch die geometrischen Formeln" — nach Wislicenus — „gefordert wird, durchaus beständig. Leitet man in eine ziemlich konz. Lösung von Maleinsäure Salzsäure bei 10—11°, so scheidet sich alsbald der größte Teil der Fumarsäure ab. In konz. Salzsäure ist die Monochlorbernsteinsäure bei 10—11° vollkommen beständig."[3]) Dann heißt es zum Schluß in dem Bericht der Chemiker-Zeitung: „Der Vortragende hebt dabei ausdrücklich hervor, daß er den Betrachtungen von van't Hoff-Le Bel-Wislicenus über die geometrische Isomerie durchaus sympathisch gegenüberstehe, aber der Ansicht sei, daß die Isomerie der Fumar- und Maleinsäure nicht auf einer räumlich verschiedenen Stellung zweier in jeder Säure enthaltenen Carboxylgruppen beruhe."

2 Jahre später 1889 habe ich in meiner zweiten Abhandlung zu den vorliegenden Thema[4]) meine Einwendungen gegen die Art, wie J. Wislicenus den Mechanismus der Umwandlung der Maleinsäure in Fumarsäure erklärt, ein-

[1]) J. pr. [2] 75, 115 (1907). [2]) J. pr. [2] 38, 6 (1888).

[3]) Denselben Einwand erhob Arthur Michael, [J. pr. [2] 38, 21 (1888)] unter Hinweis auf die Umwandlung der Maleinsäure mit Bromwasserstoff in Fumarsäure.

[4]) A. **254**, 168 (1889).

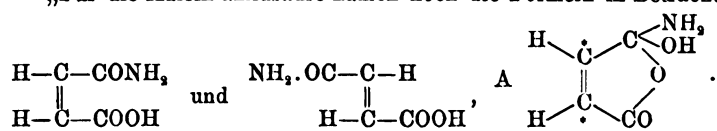
Digitized by Google

gehend begründet, es aber versäumt an meinen Angriff auf der Naturforscher-Versammlung in Wiesbaden zu erinnern. Zu den dort bereits angeführten Tatsachen, mit denen die Anschauungen von J. Wislicenus im Widerspruch stehen, fügte ich das von mir in Gemeinschaft mit Carl Bennert[1]) untersuchte Verhalten der Anhydride von monosubstituierten Bernsteinsäuren. Als Beispiel wählte ich das Monochlorbernsteinsäure-anhydrid, das nach J. Wislicenus bei der Behandlung mit Wasser nach Drehung der Monochlor-bernsteinsäure in die bevorzugte Lage unter Abspaltung von Chlorwasserstoff Fumarsäure liefern müßte, während tatsächlich die entstandene Monochlor-bernsteinsäure nicht die geringste Neigung zeigt, bei gewöhnlicher Temperatur in Fumarsäure überzugehen. Diese Ausführung schloß ich mit dem Satz: „Meiner Meinung nach ist dies auch durchaus keine unabweisbare Forderung der Theorie von van't Hoff und Le Bel." Ich verwarf also keineswegs eine stereochemische Formulierung der Fumarsäure und der Maleinsäure, sondern kennzeichnete meine Stellungnahme in der Einleitung dieser Abhandlung durch folgende Bemerkung:

„Vielleicht ist sogar die stereochemische Verschiedenheit die Ursache der verschiedenen strukturchemischen Anordnung der in beiden Säuren enthaltenen Atome."

Ich wende mich nunmehr wieder der Abhandlung von Kuhn und Ebel zu. Bei der Erörterung meiner Arbeit über Malein-amidsäure haben sie im Text für diese Säure die von mir vorgeschlagene Formel A angenommen, aber dazu in Anm. 18 gesagt:

„Für die Malein-amidsäure kämen noch die Formeln in Betracht:



Doch ändert dies nichts an der Tatsache, daß die Maleinsäure in Fumarsäure übergeführt werden kann mittels Reaktionen, die sich nicht unmittelbar an den angekreuzten Atomen abspielen."

[1]) B. 14, 2780 (1881); 15, 640 (1882); A. 254, 155 (1889).

Digitized by Google

Es will mir scheinen, daß dabei Kuhn und Ebel aus den Augen verloren haben, daß die der Malein-amidsäure isomere Fumar-amidsäure längst bekannt war und auch in meiner Abhandlung: *„Über die Amin- und Anilsäuren der Fumarsäure und der Maleinsäure“* [1]) mit der Malein-amidsäure verglichen worden ist, ihr kommt die zweite in der Anmerkung 18 aufgestellte Formel zu.

Hierauf gehen sie auf die Bildung der Malein-anilidsäure aus Maleinsäure-anhydrid und Anilin und ihre Zerlegung mit alkoholischem Kali in Fumarsäure über. Die isomere Fumar-anilidsäure habe ich in Gemeinschaft mit Gerlings dargestellt[2]) aus dem von uns durch halbseitige Umsetzung des Fumaryl-chlorides mit Anilin entstehenden Fumar-anilidsäure-chlorid (I).

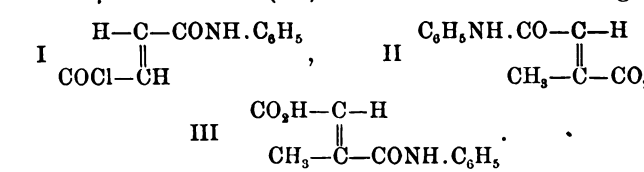
Dann führen Kuhn und Ebel als „Mesacon-anilidsäure“ die Säure an, die ich 1889 im Verein mit Ferdinand Reuter[3]) durch Vereinigung von Citraconsäureanhydrid mit Anilin dargestellt habe und die wir irrtümlich als Mesaconsäure-Abkömmling bezeichneten, weil sie mit Alkalien in Mesaconsäure und Anilin überging. Nachdem ich aber in dem Additionsprodukt von Anilin an Maleinsäure-anhydrid die von der Fumar-anilidsäure verschiedene Malein-anilidsäure erkannt und damit die alkalische Umwandlung eines Maleinsäure-Abkömmling in Fumarsäure entdeckt hatte, war es bei der Ähnlichkeit der Citraconsäure und der Maleinsäure selbstverständlich, daß die aus Citraconsäure-anhydrid und Anilin entstandene Anilidsäure als Abkömmling der Citraconsäure zu betrachten und als *Citracon-anilidsäure* zu bezeichnen war.

Da sich aus Fumarylchlorid und Anilin durch halbseitige Umsetzung Fumar-anilidsäure-chlorid bildet, so war zu erwarten, daß Mesaconyl-chlorid durch halbseitige Umsetzung mit Anilin ein oder zwei Mesacon-anilidsäure-chloride liefern würde, die dann eine oder zwei isomere Mesacon-anilidsäuren zu geben versprachen. Die mit diesen Ver-

[1]) A. 259, 137 (1890). [2]) A. 259, 140 (1890).
[3]) A. 254, 129 (1889).

Digitized by Google

suchen und der halbseitigen Verseifung der Mesaconsäure-alkylester einsetzende Arbeit nahm aber allmählich einen großen Umfang an, so daß ich sie erst 1907 abschließen konnte. Die Ergebnisse sind in einer Abhandlung: „*Über die Ester-, Amid-, Anilid- und p-Toluididsäuren der Mesaconsäure*“ [1]) mitgeteilt worden, die Kuhn und Ebel entgangen zu sein scheint. Darin sind die beiden denkbaren isomeren Mesacon-anilidsäuren beschrieben, deren Konstitution sich völlig sicher beweisen ließ, die ich als Mesacon-α- (II) und Mesacon-β-anilidsäure (III) zu bezeichnen vorschlug.



Bei der halbseitigen Umsetzung von Mesaconyl-chlorid mit Anilin entsteht fast nur Mesacon-α-anilidsäure-chlorid, das mit dem tertiären Kohlenstoff verbundene —COCl ist reaktionsfähiger als das mit dem quaternären Kohlenstoff verbundene —COCl, ebenso ist in der Mesaconsäure selbst das α-CO_2H stärker sauer als das β-CO_2H.

Die Umlagerungstheorie von Joh. Wislicenus stand im Bann von der durch Kekulés Kohlenstoffatommodelle verkörperten Vorstellung vom Wesen der doppelten Bindung. Die freie Drehbarkeit ist durch die doppelte Bindung erschwert, aber nicht aufgehoben. Allein auch, wenn die Drehung nach dem Modell ausgeschlossen ist, kann doch eine Gruppierungsänderung erfolgen. Dies wird durch das Verhalten von Maleinsäure-anhydrid gegen Brom bewiesen. Bei dieser Reaktion entsteht das Anhydrid der racemischen Isodibrom-bernsteinsäure [2]), während man die Bildung des Anhydrids der gewöhnlichen oder Mesodibrom-bernsteinsäure hätte erwarten sollen. Der Anhydridring schließt die freie Drehung der doppelt gebundenen Kohlenstoffatome aus und

[1]) A. **353**, 139—208 (1907).

[2]) Aug. Kekulé, A. Sppl. 2, 87 (1862); Amé Pictet, B. **13**, 1669 (1880).

Digitized by Google

doch erfolgt die Umgruppierung der Wasserstoffatome des Maleinsäure-anhydrids. Wenn ich dieses Argument seinerzeit nicht gegen die Theorie von Joh. Wislicenus ins Feld führte, so lag es daran, daß erst 1911 die Stereochemie der beiden α,β-Dibrombernsteinsäuren von Bror Holmberg[1]) einer- und A. Mc Kenzie[2]) andererseits durch die Zerlegung der Isodibrom-bernsteinsäure in ihre optisch aktiven Komponenten aufgeklärt worden ist. Bis dahin hielten die in dem Gebiet der Isomerie der Fumarsäure und Maleinsäure tätigen Forscher die gewöhnliche, *schwer lösliche* Dibrom-bernsteinsäure für die racemische Form, nicht nur ihrer physikalischen Eigenschaften wegen, sondern weil sie selbst wie die Traubensäure aus Fumarsäure entsteht und durch Anlagerung von Brom die Fumarsäureester[3]) und das Fumarylchlorid[4]) in Ester und das Chlorid der gewöhnlichen Dibrom-bernsteinsäure übergehen.

Der unerwartete Verlauf der Anlagerung von Brom an Maleinsäure-anhydrid und an Fumarsäure und ihre Abkömmlinge ließe sich verstehen, wenn man annimmt, daß die Anlagerung in folgenden 2 Phasen verläuft: In der ersten Phase lagert sich das Brommolekül zunächst nur an das eine der beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome an, dort das Wasserstoffatom verschiebend. Sowie das erfolgt ist, lagert sich unter Lösung des Molekularzusammenhaltes das eine der beiden Bromatome an das zweite mittelständige Kohlenstoffatom an. Stimmt man dieser Annahme zu, so ist es verständlich, warum aus Maleinsäure-anhydrid das Anhydrid der racemischen Isodibrom-bernsteinsäure und aus Fumarsäure, Fumarsäureester und Fumarylchlorid die Mesodibrom-bernsteinsäure, ihre Ester und ihr Chlorid bei der Bromanlagerung entstehen.

Findet dagegen die Anlagerung gleichzeitig an jedem der beiden doppelt gebundenen Kohlenstoffatome statt, wie

---

[1]) C. 1911, II, 1432. [2]) C. 1912, II, 1161.
[3]) Aug. Kekulé, A. Sppl. 2, 86 (1862).
[4]) R. Anschütz, B. 12, 2280 (1879).

Digitized by Google

bei der Oxydation der Fumarsäure und der Maleinsäure mit Kaliumpermanganat, so findet keine Verschiebung des Wasserstoffs an den doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen statt; es entstehen die erwarteten Verbindungen; aus Fumarsäure die Traubensäure und aus Maleinsäure die Mesoweinsäure.

Dieser Gedanke läßt sich auch zur Erklärung der Umwandlung von Maleinsäure mit Säuren in Fumarsäure, der Malein-amid- und Malein-anilidsäure mit alkoholischem Kali in Fumarsäure, sowie der Maleinsäure-ester mit Jod in Fumarsäure-ester heranziehen. In diesem Fall folgt auf die Anlagerung der umlagernden Agentien und die dadurch hervorgebrachte Verschiebung des Wasserstoffs, sofort wieder die Abspaltung dieser Agentien, die zweite Phase der Reaktion bleibt aus. Auch die Waldensche Umdrehung läßt sich auf eine Reaktion durch das zuerst anlagernde, den Wasserstoff verschiebende und nach der Verschiebung wirkende Reagens zurückführen.

Versuche.

Natürlich habe ich nach Reaktionen gesucht, um die p-Dioxylactonformel der Maleinsäure experimentell zu beweisen. Ich verglich seinerzeit diejenigen Homologen der Maleinsäure, die wie die Dimethyl-maleinsäure nur in Anhydridform existieren, mit der Kohlensäure. In der Tat entstehen die Ammoniumsalze der Amidsäuren der Maleinsäuregruppe wie das carbaminsaure Ammonium durch Einwirkung von Ammoniak auf die Anhydride. Ich habe daher im Verein mit meinen Schülern Oswald Scharfenberg, Paul Trummel, Alexis von Volborth und Otto Neuhaus eine Reihe von Versuchen unternommen, die sich nicht nur auf eine vergleichende Prüfung der Ammoniumsalze der Amidsäure der Maleinsäuregruppe mit dem carbaminsauren Ammonium beschränkten, sondern sich auch im Anschluß an meine weiter oben zitierten Arbeiten über die Malein- und Citraconanilidsäure auf die Anilid- und p-Toluididsäuren der höheren homologen Maleinsäuren ausdehnten, und über deren Ergebnisse ich im nachfolgenden

Digitized by Google

berichte. Ich schicke voraus, daß sie einen strikten Beweis für die γ-Dioxylactonformel der Maleinsäure selbst nicht erbrachten, wenn auch die Ähnlichkeit im Verhalten der Ammoniumsalze der Amidsäuren der homologen Maleinsäuren mit dem carbaminsauren Ammonium unverkennbar ist.

In einem Anhang wird das Fumaryl-bromid und die mit Paul Baeumges untersuchte halbseitige Umsetzung von Fumarylchlorid mit Methyl- und Äthylalkohol und die Anlagerung von Alkoholen an Anhydride ungesättigter Dicarbonsäuren abgehandelt.

I. Über die Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf Kohlendioxyd, Citraconsäure-, Äthylmaleinsäure- und Dimethylmaleinsäureanhydrid;

bearb. von Oswald Scharfenberg[1]) u. Paul Trummel.[2])

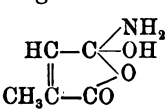
Versuche mit Kohlendioxyd (P. T.).

Ammoniumcarbaminat, Methylammonium-methylcarbaminat und die entsprechende Äthylverbindung wurden durch Vereinigung der Komponenten bei 10—15° in trocknem Äther erhalten. Mit Anilin reagierte Kohlendioxyd nicht.

Beim Eingießen der bei 0° bereiteten wäßrigen Lösungen der Carbaminate in Silbernitratlösung von 0° fiel *Silbercarbonat* aus.

Ammoniak und Citraconsäure-anhydrid.

(Versuche von Scharfenberg und von Trummel.)

Citracon-amidsäure,  ,

Schmelzp. 124—125°. Die Formel ist aus folgenden Gründen gewählt: die Citraconsäure ist in der Wärme viel unbestän-

[1]) Beiträge zur Kenntnis der β-Anilide-brenzweinsäure, Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure. Inaug.-Dissert. Bonn 1891.

[2]) Beiträge zur Kenntnis der Konstitution der Citraconsäure und ihren Homologen. Inaug.-Dissert. Bonn 1908.

Digitized by Google

diger wie die Maleinsäure, sie dissoziiert sich, wie Wilhelm Petri[1]) gezeigt hat, unter 30 mm Druck schon bei 100° in Anhydrid und Wasser. Man wird daher bei dem Übergang des Anhydrids in das Hydrat annehmen dürfen, daß sich das Wasser an das Carbonyl anlagert, das an dem nicht mit Methyl verbundenen Kohlenstoffatom steht. Dieselbe Annahme führt zu der oben benutzten Formel für die Citracon-amidsäure.

Bereits Gustav Ludwig Crasso stellte im Verlauf einer ausgezeichnet schönen Arbeit, die er auf Veranlassung von Justus Liebig unternahm, „Über das Verhalten der Citronensäure bei höherer Temperatur und die daraus hervorgehenden Produkte" fest[2]), daß die Citraconamidsäure bei der unmittelbaren Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf Citraconsäureanhydrid entsteht; er nannte sie „wasserfreies citraconsaures Ammoniak". Er zeigte, daß sie in Wasser gelöst, in saures citraconsaures Ammonium übergeht, das sich auch unter Entweichen von Ammoniak bildet, „wenn neutrales citraconsaures Ammoniak, welches man durch Neutralisation der Säure mit wäßrigem Ammoniak dargestellt hat, abgedampft wird."

Die Ähnlichkeit im Verhalten von Citraconsäure-anhydrid und Kohlensäure-anhydrid gegen Ammoniak liegt auf der Hand. Nur liefert die Kohlensäure nicht die freie Carbaminsäure, sondern ihr Ammoniumsalz. Allein das liegt nur an den Arbeitsbedingungen. Crasso leitet das Ammoniak unmittelbar auf Citraconsäure-anhydrid, läßt man es dagegen auf gelöstes Citraconsäure-anhydrid einwirken, so entsteht ebenfalls citracon-amidsaures Ammonium. Oswald Scharfenberg[3]) ließ trocknes Ammoniak auf die Benzollösung von Citraconsäure-anhydrid einwirken, wodurch ein weißer Niederschlag entstand, der abfiltriert, mit Äther gewaschen und sofort analysiert auf citraconamidsaures Ammonium stimmende Werte ergab.

0,1845 g Subst.: 0,2715 g CO_2, 0,1185 g H_2O. — 0,191 g Subst.: 0,2833 g CO_2, 0,122 g H_2O. — 0,1967 g Subst.: 29,5 ccm N (4°, 756 mm). — 0,1625 g Subst.: 24 ccm N (4°, 758,5 mm).

$C_5H_{10}N_2O_3$	Ber.	C 41,09	H 6,85	N 19,18
	Gef.	„ 40,13, 40,45	„ 7,14, 709	„ 18,32, 18,06.

[1]) Beiträge zur Kenntnis der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure. Inaug.-Dissert. S. 27. Bonn 1881.

[2]) A. 34, 73 (1840). [3]) Inaugural-Dissert. S. 32.

Digitized by Google

Trummel wiederholte diesen Versuch unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel. In ätherischer Lösung erhielt er die größte Ausbeute, die Zusammensetzung des Salzes wich aber am meisten von der Formel ab. In Benzollösung war die Ausbeute geringer, aber die Analysen stimmten mit denen Scharfenbergs überein.

10 g Citraconsäure-anhydrid gaben mit Ammoniak:

in ätherischer Lösung	11—12 g	Ammonsalz,	Schmelzp.	120—123°
„ Benzollösung	8—9 g	„	„	128—129°
„ Toluollösung	10—11 g	„	„	135—136°

Die Schmelzpunkte der Präparate erhöhten sich beim Verweilen in einer Ammoniakgasatmosphäre, nur der des Präparates aus Toluollösung blieb ungeändert. Der von Scharfenberg gegebene Schmelzpunkt 153° muß auf einem Irrtum beruhen. Das Ammoniumsalz ist mit mehr oder weniger Amidsäure gemischt.

Die Citracon-amidsäure selbst erhielt Scharfenberg in Gestalt weißer, bei 125° schmelzender Nädelchen, indem er die konz. wäßrige Lösung ihres Ammoniumsalzes mit konz. Salzsäure unmittelbar nach der Bereitung versetzte.

0,186 g Subst.: 0,3175 g CO_2, 0,095 g H_2O. — 0,185 g Subst.: 0,316 g CO_2, 0,0942 g H_2O. — 0,2023 g Subst.: 18,3 ccm N (1°, 754,5 mm).

$C_5H_7NO_3$	Ber.	C 46,51	H 5,43	N 10,85
	Gef.	„ 46,55, 46,58	„ 5,67, 5,65	„ 11,16.

Die Citracon-amidsäure löst sich ziemlich leicht in Wasser und nach dem Verdunsten der Lösung bleibt, wie schon Crasso feststellte, saures citraconsaures Ammonium zurück, identisch mit dem aus Citraconsäure und Ammoniak bereiteten Salz, das bei 139—140° schmilzt und von Scharfenberg analysiert worden ist:

0,1625 g Subst.: 0,2415 g CO_2, 0,0985 g H_2O. — 0,173 g Subst.: 0,259 g CO_2, 0,1065 g H_2O. — 0,2605 g Subst.: 22 ccm N (21°, 760 mm).

$C_5H_9NO_4$	Ber.	C 40,82	H 6,12	N 9,52
	Gef.	„ 40,67, 40,52	„ 6,84, 6,73	„ 9,61.

Außer durch die Gleichheit der Schmelzpunkte wies Scharfenberg die Identität beider Präparate auch durch die Bestimmung ihrer Löslichkeit in 99-proc. Alkohol nach; sie beträgt 2,07 g in 100 g bei 12°.

Den Übergang des citracon-amidsauren Ammoniums in citraconsaures Ammonium verfolgte Trummel mit Hilfe

Digitized by Google

der Fällungen mit Silbernitrat, in dem er den Silbergehalt der Fällungen bestimmte.

Citracon-amidsaures Silber wird erhalten, wenn man frisch dargestelltes citracon-amidsaures Ammonium in 0° kaltem Wasser löst und mit 0° kalter Silbernitratlösung fällt.

0,3079 g Subst.: 0,14 g Ag. — 0,4625 g Subst.: 0,2119 g Ag.

$C_5H_6O_3NAg$ Ber. Ag 45,76 Gef. Ag 45,47, 45,82.

In der nachfolgenden Tabelle bedeutet *T* die Temperatur, bei welcher die Lösungen miteinander in Reaktion gebracht wurden, *t* die Zeit in Minuten der Einwirkung des Wassers auf das Ammoniumsalz bei der betreffenden Temperatur, bevor die Silbersalzlösungen hinzukommen.

Ber. Ag. Citracon-amidsaures Silber 45,76; citraconsaures Silber 62,79.

T	*t* 0	*t* 30	*t* 60	*t* 120
0°	45,47	46,26	46,90	46,94
50	45,57	53,29	56,71	56,65
70	60,55	—	60,89	60,80
90	60,81	—	61,03	61,13
100	—	—	62,53	—

Diese Zahlen zeigen, daß innerhalb der eingehaltenen Zeitabstände bei jeder Temperatur ein Gleichgewichtszustand eintritt.

Citracon-amidsäure-methylester, Schmelzp. 84—85°, stellte Scharfenberg aus dem Silbersalz mit Jodmethyl dar; er krystallisiert aus Äther in feinen weißen Nadeln, oder wasserhellen, kurzen derben Prismen.

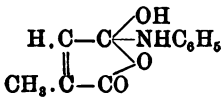
0,1745 g Subst.: 0,3235 g CO_2, 0,1055 g H_2O. — 0,1812 g Subst.: 0,3365 g CO_2, 0,1075 g H_2O. — 0,2692 g Subst.: 22 ccm N (9°, 758 mm).

$C_6H_9NO_3$ Ber. C 50,35 H 6,29 N 9,79
Gef. „ 50,61, 50,64 „ 6,66, 6,59 „ 9,799.

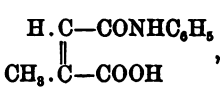
Anilin und Citraconsäure-anhydrid.

(Versuche von Ferdinand Haas und Trummel.)

Citracon-anilidsäure,



oder



,

Digitized by Google

Schmelzp. 153°, hat Johann Gottlieb[1]), der Entdecker der Mesaconsäure, zuerst aus dem Citracon-anil mit Ammoniak bereitet. R. Anschütz und Ferdinand Reuter[2]) lehrten sie aus Citraconsäureanhydrid und Anilin in Äther darstellen und führten sie durch Erhitzen mit Kalilauge oder mit Barytwasser in Mesaconsäure über.

Von den beiden Mesacon-anilidsäuren unterscheidet sich die Citracon-anilidsäure nicht nur durch den Schmelzpunkt, sondern auch durch den Übergang in Citraconanil beim Kochen mit Wasser, während die Mesacon-anilidsäuren selbst durch stundenlanges Kochen mit Wasser nicht verändert werden (F. H.). Aus dem Citracon-anil bereitet man die Anilidsäure am besten durch Kochen mit Barytwasser bis zum Verschwinden der gelben Farbe des Anils, Entfernen des Überschusses von Bariumhydroxyd mit Kohlensäure und Fällung der Anilidsäure mit Salzsäure aus dem Filtrat von Bariumcarbonat.

Ammoniumsalz entsteht, wenn man unter guter Kühlung trocknes Ammoniakgas in die vorher mit der äquimolekularen Menge Anilin versetzte ätherische Lösung von Citraconsäureanhydrid einleitet; gelblich weiße, sehr hygroskopische Masse, die stets einige Prozente unangegriffener Anilidsäure enthält, die bei der Auflösung des Ammoniumsalzes in Wasser zurückbleibt.

Silbersalz wird aus der auf 0° abgekühlten wäßrigen Lösung des Ammoniumsalzes durch eine auf 0° abgekühlte wäßrige Lösung von Silbernitrat gefällt. Wird es mit Wasser ausgewaschen, so verharzt es im Exsiccator über Schwefelsäure und schwärzt sich am Tageslicht. Dagegen hält es lange Zeit, wenn man es erst mit Alkohol und dann mit Äther auswäscht (T.).

0,2099 g Subst.: 0,0716 g Ag. — 0,4253 g Subst.: 0,1487 g Ag. — 0,2075 g Subst.: 0,0712 g Ag.

$C_{11}H_{10}NO_3Ag$ Ber. Ag 34,62 Gef. Ag 34,26, 34,96, 34,31.

Methylester, Schmelzp. 126—127°, wird aus dem Silbersalz durch Behandeln mit einer stark abgekühlten Lösung von Jodmethyl in Äther erhalten; er bildet weiße Krystalle aus Äther.

0,1270 g Subst.: 0,3079 g CO_2, 0,0672 H_2O. — 0,1342 g Subst.: 7,7 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{12}H_{13}NO_3$	Ber.	C 65,75	H 5,94	N 6,39
	Gef.	„ 66,12	„ 5,92	„ 6,52.

[1]) A. 77, 280 (1851). [2]) A. 254, 129 (1889).

Digitized by Google

Kochendes Wasser führt den Ester in *Citracon-anil* über. Kocht man 0,5 g Ester mit 0,13 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser kurze Zeit, so fällt Salzsäure aus der Lösung *Citracon-anilidsäure.*

Äthylester, Schmelzp. 158°, wird aus dem Silbersalz mit Jodäthyl bereitet und dem Jodsilber durch mehrfache Extraktion mit Äther, in dem er schwer löslich ist, entzogen (T.).

0,3280 g Subst.: 17,8 ccm N (17°, 759 mm).

$C_{13}H_{15}NO_3$ Ber. N 6,01 Gef. N 6,26.

Citracon-p-toluididsäure, Schmelzp. 170—171°, durch Eintropfen einer kalten Lösung von p-Toluidin in Äther in eine Lösung der äquimolekularen Menge Citraconsäure-anhydrid in Äther erhalten, bildet citronengelbes, feines Pulver (Haas).

0,1785 g Subst.: 0,432 g CO_2, 0,097 g H_2O. — 0,3685 g Subst: 21 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{12}H_{13}NO_3$	Ber.	C 65,72	H 5,97	N 6,40
	Gef.	„ 65,99	„ 6,03	„ 6,35.

Ammoniumsalz, bildet eine klebrige, heller gelb als die Säure gefärbte hygroskopische Masse; 15 g hinterließen, in Wasser gelöst, 1,15 g unangegriffene Säure (Haas, Trummel).

Silbersalz, aus des Lösung des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat gefällt.

0,235 g Subst.: 0,078 g Ag (H.). — 0,264 g Subst.: 0,0863 g Ag (T).

$C_{12}H_{12}NO_3Ag$ Ber. Ag 33,11 Gef. Ag 33,19, 32,77.

Methyl-ester, Schmelzp. 105°, aus dem Silbersalz mit Jodmethyl in ätherischer Lösung erhalten, krystallisiert in Blättchen (Haas).

0,234 g Subst.: 0,5734 g CO_2, 0,1339 g H_2O. — 0,2678 g Subst.: 15 ccm N (23°, 760 mm).

$C_{13}H_{15}NO_3$	Ber.	C 66,91	H 6,48	N 6,02
	Gef.	„ 66,79	„ 6,32	„ 6,31.

Äthylester, Schmelzp. 168—169°, bildet ein citronengelb gefärbtes, krystallinisches Pulver (T.).

Citracon-p-tolil, Schmelzp. 114—115°, bildet feine weiße Nadeln, ist sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, wird aus der p-Toluidsäure und ihren Estern durch Kochen mit Wasser erhalten (Haas, Trummel).

Citracon-phenyl-hydraxidsäure (Formel analog der Anilidsäure), Schmelzp. 108,5° aus Citraconsäure-anhydrid in Äther mit einer ätherischen Lösung von Phenylhydrazin in Äther, beide stark gekühlt, bildet einen in gelblich weißen Krystallwarzen allmählich sich ausscheidenden Niederschlag (Ferd. Reuter).[1])

[1]) „Über die Einwirkung von Anilin auf Citraconsäure, Mesaconsäure und Itaconsäure". Inaug.-Dissert. S. 15. Bonn 1888.

Digitized by Google

0,1982 g Subst.: 0,4365 g CO_2, 0,0981 g H_2O. — 0,1913 g Subst.: 0,4202 g CO_2, 0,0945 g H_2O. — 0,3038 g Subst.: 33 ccm (6,2°, 744 mm).

$C_{11}H_{13}N_3O_3$	Ber.	C 60,00	H 5,45	N 12,73
	Gef.	„ 60,06, 59,91	„ 5,50, 5,45	„ 12,96.

Einwirkung von Ammoniak und von Anilin auf Äthyl-maleinsäureanhydrid. (Versuche von Trummel.)

Von den verschiedenen Methoden das Äthyl-maleinsäure-anhydrid darzustellen, ist wohl die geeignetste die Bildung aus Athyl-fumarsäure. Nach einer von Cloëz aufgefundenen Reaktion gewinnt man die Mesacon-β-äthylestersäure aus Methyl-acetessigester durch Bromieren zu Dibrom-methyl-acetessigester und Umsetzung der Dibromverbindung mit Bariumcarbonat. Diese Reaktion, die eine Estersäure von bestimmter Konstitution liefert, hatten R. Anschütz und Otto Sieplein ausgearbeitet. Wählt man den Äthyl-acetessigester als Ausgangsmaterial, so erhält man auf dieselbe Weise die *Methyl-mesacon-* oder *Äthyl-fumar-β-äthylestersäure*

$$\begin{matrix} H.C.COOH \\ \| \\ C_2H_5O.CO.C.C_2H_5 \end{matrix},$$

Schmelzp. 88°, die aus Äther in Nadeln krystallisiert.

0,2155 g Subst.: 0,4296 g CO_2, 0,1300 g H_2O.

$C_8H_{12}O_4$	Ber.	C 55,81	H 6,98
	Gef.	„ 55,37	„ 6,75.

Durch Erwärmen mit der wäßrigen Lösung der diäquimolekularen Menge Kalilauge geht die β-Estersäure in die bei 194—195° schmelzende Äthyl-fumarsäure über, die ein blendend weißes Pulver bildet. Behandelt man die β-Estersäure mit Alkohol und Salzsäuregas, so geht sie in den Äthyl-fumarsäure-diäthylester über, eine schwach gelb gefärbte, fast geruchlose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die unter 12 mm Druck bei 122—123° siedet.

Methyl-mesacon- oder *Äthyl-fumar-α-äthylestersäure*,

$$\begin{matrix} H—C.COOC_2H_5 \\ \| \\ COOH.C.C_2H_5 \end{matrix},$$

Schmelzp. 53°, entsteht neben etwas Äthylfumarsäure durch halbseitige Verseifung des neutralen Esters.

Digitized by Google

0,2833 g Subst.: 0,5778 g CO_2, 0,1806 g H_2O.

$C_8H_{12}O_4$	Ber. C 55,81	H 6,98
	Gef. „ 55,62	„ 6,81.

Methyl-citracon- oder *Äthyl-maleinsäure-anhydrid*, Siedep.$_{15}$ 104°, wird nach Ssemjonow[1]) durch Erhitzen der Äthyl-fumarsäure mit Acetylchlorid auf 110° erhalten. Die Anwendung eines Überschusses von Acetylchlorid (4 Mol), kürzte die Erhitzungszeit von 10 auf 6 Stunden ab. Das Äthyl-maleinsäure-anhydrid bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit.

Äthyl-malein-amidsaures Ammonium, wird, wie das citracon-amidsaure Ammonium bereitet, als weißes, schwach hygroskopisches Pulver erhalten, das bei 123—124° unter Zersetzung schmilzt.

0,1264 g Subst.: 0,2080 g CO_2, 0,098 g H_2O. — 0,1394 g Subst.: 19,7 ccm N (15°, 760 mm). — 0,1220 g Subst.: 17,6 ccm N (17°, 756 mm).

$C_6H_{13}N_2O_3$	Ber. C 45,00	H 7,50	N 17,50	
	Gef. „ 44,88	„ 8,68	„ 16,46,	16,56.

Der allmähliche Übergang des amidsauren Ammoniums in das äthylmaleinsaure Ammonium in Wasser ist mittels Analyse der Silbersalzfällungen verfolgt worden. Auch hier zeigten sich innerhalb der bei den Versuchen eingehaltenen Zeiten Gleichgewichtszustände, aber die völlige Umwandlung des amidsauren Ammoniums in das Ammoniumsalz der Säure erfolgte früher und bei einer niedrigen Temperatur als bei dem citracon-amidsauren Ammonium, wie die folgende Tabelle beweist:

Ber. Ag. Äthylmalein-amidsaures Silber 43,20, äthylmaleinsaures Silber 60,33.

T	t 0	t 60	t 120
0°	41,02	40,99	41,04
50	56,85	56,93	57,63
70	57,87	57,99	58,24
90	—	59,59	—

Die Darstellung der freien Äthyl-malein-amidsäure durch Versetzen der Lösung des Ammoniumsalzes mit Salzsäure gelang nicht, da sie unter Abspaltung von Ammoniak in die Äthyl-maleinsäure überging.

[1]) B. 25, III, 161 (1892).

Digitized by Google

Äthyl-malein-imid, Schmelzp. 141°, entsteht durch Eindampfen einer Lösung von Äthyl-maleinsäure-anhydrid in Ammoniak-wasser. Das Imid ist in Wasser leicht löslich, aus Alkohol krystallisiert in weißen glänzenden Blättchen.

0,1286 g Subst.: 12,9 ccm N (17°, 759 mm).

$C_6H_7NO_2$ Ber. N 11,20 Gef. 11,57.

Äthyl-malein-anilidsäure, Schmelzp. 106—107°, bildet, wie die Citracon-anilidsäure bereitet, ein citronengelbes Pulver.

0,1244 g Subst.: 0,3005 g CO_2, 0,0766 H_2O. — 0,1589 g Subst.: 9,00 ccm N (20°, 751 mm).

$C_{12}H_{13}NO_3$.	Ber.	C 65,75	H 5,94	N 6,39
	Gef.	„ 65,88	„ 6,89	„ 6,37.

Kocht man die Anilidsäure mit Wasser, so geht sie in das *Anil* über, das auch aus der Säure durch Behandlung mit Acetylchlorid entsteht. Erhitzt man die Anilidsäure mit der diäquimolekularen Menge Kaliumhydroxyd und Wasser auf 110—115°, so geht sie in die bei 190° schmelzende *Äthylfumarsäure* über.

Äthyl-malein-amidsaures Ammonium, bildet, wie das citracon-amidsaure Ammonium dargestellt, ebenfalls ein gelblich gefärbtes, hygroskopisches Salz, das noch mit 14,67 Proc. freier Amidsäure verunreinigt war.

Silbersalz, färbt sich am Licht bald dunkel.

0,1380 g Subst.: 0,0453 Ag.

$C_{12}H_{12}NO_3Ag$. Ber. Ag 33,13 Gef. 32,82.

Äthyl-malein-amidsäure-methylester, Schmelzp. 118—119°, bildet, aus dem Silbersalz dargestellt gelblich-weiße Kryställchen.

0,2618 g Subst.: 0,6402 g CO_2, 0,1514 g H_2O. — 0,3501 g Subst.: 19,6 ccm N (17°, 744 mm).

$C_{13}H_{15}NO_3$	Ber.	C 66,95	H 6,44	N 6,01
		„ 66,69	„ 6,47	„ 6,33.

Äthyl-malein-anil, Schmelzp. 129 – 130°, aus dem Anhydrid oder der Anilidsäure dargestellt, krystallisiert aus Alkohol in gelben, seidenartigen Nadeln, ist schwer löslich in Wasser, mit Wasserdampf flüchtig.

0,1176 g Subst.: 0,3103 g CO_2, 0,0596 g H_2O. — 0,1307 g Subst.: 8,4 ccm N (18°, 746 mm)

$C_{12}H_{11}NO_2$.	Ber.	C 71,64	H 5,47	N 6,96
	Gef.	„ 71,96	„ 5,67	„ 7,25.

Digitized by Google

Wird das Anil mit Barytwasser bis zur völligen Auflösung gekocht, so geht es in Äthyl-maleinsäure über, die Anilidsäure ist so nicht zu gewinnen.

Einwirkung von Ammoniak, Äthylamin, Anilin und p-Toluidin auf Pyrocinchonsäure- oder Dimethyl-maleinsäure-anhydrid.

(Versuche von Trummel.)

Das Dimethyl-maleinsäure-anhydrid wird am vorteilhaftesten nach dem Verfahren von Arthur Michael und G. Tissot[1]) dargestellt aus Methyl-acetessigester, den man mit Blausäure in das Halbnitril des Dimethyl-äpfelsäureesters umwandelt. Die Dimethyl-äpfelsäure selbst entsteht daraus durch Verseifen mit Salzsäure und gibt bei der Destillation Dimethyl-maleinsäure-anhydrid.

Bei der Ausführung der Vorschrift von Michael und Tissot ist es zweckmäßig die ätherische, über dem Cyankalium stehende Lösung des Methyl-acetessigesters auf -15^0 bis -18^0 abzukühlen, so daß man die nötige Menge Salzsäure in 7 bis 8 Portionen zusetzen kann. Nach jeder Eintragung von Salzsäure wird die Mischung 10 Minuten geschüttelt und dann wieder in der Kältemischung auf -15^0 gebracht. Die Reaktionsmasse überläßt man vor der Verarbeitung mehrere Wochen sich selbst. Es gelang das Anlagerungsprodukt festzuhalten.

Methyl-acetessigester-cyanhydrin, Halbnitril des α,β-Dimethyl-äpfelsäure-esters, $H_3C.COH(CN).CH(CH_3).COOC_2H_5$ Siedep.$_{13}$ 127—128°, bleibt nach dem Verdunsten des Äthers zurück und wird durch Destillation unter vermindertem Druck als farblose Flüssigkeit erhalten: $d^{25^0}_{4^0} = 1{,}0549$.

0,2317 g Subst.: 0,4796 g CO_2, 0,1668 H_2O. — 0,3301 g Subst.: 25,01 ccm N (21,8°, 759,5 mm).

$C_8H_{13}NO_3$	Ber.	C 56,14	H 7,60	N 8,19
	Gef.	„ 56,17	„ 8,05	„ 8,59.

Zur Bereitung der Dimethyl-äpfelsäure ist es nicht nötig das Nitril rein darzustellen, sondern man kocht nach Michael und Tissot das rohe Nitril mit konz. Salzsäure 8 Stunden unter Rückflußkühlung, dampft dann auf dem Wasserbad möglichst weit ein und entzieht dem Chlorammonium die α,β-Dimethyl-äpfelsäure mit Essigäther, die nach Abdestillieren des Lösungsmittels einen braunen Syrup bildet. Unter-

[1]) B. 24, 2545 (1891); J. pr. [2] 46, 298 (1892).

Digitized by Google

wirft man den rohen Syrup der Destillation, so soll man nach Michael und Tissot etwa 90 Proc. der theoretischen Ausbeute an Dimethyl-maleinsäure-anhydrid erhalten. Allein sowohl bei der Destillation unter gewöhnlichem als unter vermindertem Druck, in letzterem Falle war der Kolbenrückstand geringer, wurde neben dem Anhydrid ein in Soda unlösliches stickstoff-freies Öl gewonnen, dessen Natur noch nicht aufgeklärt ist; es ist unter stark vermindertem Druck unzersetzt flüchtig: Siedep.$_1$ 74° (Badtemp. 100°); Siedep.$_{0,5}$ 71—72,5° (Badtemp. 110°).

Dimethyl-maleinsäure-anhydrid. Siedep.$_{12}$ 105°, unter 0,5 mm sublimiert das bei 95—96° schmelzende Anhydrid.

Methyl-acetessigester-acetoyl-cyanhydrin, Halbnitril des α,β-Dimethyl-acetoyl-äpfelsäure-äthylester, Siedep.$_{18}$ 148—149° (Badtemp. 170—171°) entsteht quantitativ durch Einwirkung von Acetoyl-chlorid auf das Cyanhydrin, es ist eine wasserhelle Flüssigkeit, die einen an Pfefferminzkraut erinnernden Geruch besitzt. Bei der Analyse kam es wesentlich auf den Stickstoff an, da das acetoylierte Nitril 1,62 Proc. N weniger enthält als die Muttersubstanz, dagegen nur 0,2 Proc. C mehr als diese.

0,2044 g Subst.: 0,4234 g CO_2, 0,1365 g H_2O. — 0,5318 g Subst.: 29,6 ccm N (23°, 761 mm).

$C_{10}H_{15}NO_4$	Ber.	C 56,34	H 7,04	N 6,75
	Gef.	„ 56,49	„ 7,47	„ 6,25.

Die Acetoylverbindung ist in der Hoffnung bereitet worden, daß sie vielleicht ebenso wie das Acetyl-äpfelsäure-anhydrid[1]) oder der Acetyl-citronensäure-ester[2]) bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck Essigsäure abspalten und dann in das Halbnitril des Dimethyl-malein-säureesters übergehen würde. Allein die Substanz ist auch bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unzersetzt flüchtig. Vielleicht würde die α,β-Dimethyl-acetäpfelsäure dem Zweck besser entsprochen haben.

Dimethyl-malein-amidsaures Ammonium wird wie die homologen Verbindungen dargestellt und als blendend weißes Pulver erhalten, das wie das Ammoniumsalz der Äthyl-malein-amidsäure bei 123—124° unter Zersetzung schmilzt.

0,1698 g Subst.: 0,2885 g CO_2, 0,1226 g H_2O. — 0,1654 g Subst.: 0,2799 g CO_2, 0,1191 g H_2O. — 0,2230 g Subst.: 35 ccm N (23°, 762 mm) — 0,2236 g Subst.: 34,4 ccm N (20,5°, 761,5 ccm).

$C_6H_{12}N_2O_3$	Ber.	C 45,00		H 7,5		N 17,50	
	Gef.	„ 46,34	46,16	„ 8,03	8,05	„ 17,66	17,51.

Beim Aufbewahren verliert das Salz allmählich Ammoniak, was man analytisch genau verfolgte. So sank z. B. der Stickstoffgehalt

[1]) A. 254, 167 (1889). [2]) B. 18, 1954 (1885).

Digitized by Google

nach 8 Wochen auf 15,4 Proc., nach 12 Wochen auf 14,65 Proc., entsprechend wuchs der C-Gehalt.

Die Silberfällung ergab auch in der 2 Stunden bei 0° gehaltenen Lösung ein fast unverändertes dimethyl-maleinamidsaures Salz, während die bei 50° bereitete NH_4-Salz-Lösung alsbald dimethyl-maleinsaures Silber ausfallen ließ. Die Spaltung erfolgt also leichter als bei der Methyl- und Äthylverbindung.

Silbersalz, weißer Niederschlag, der am Licht etwas dunkler wird.

0,2851 g Subst.: 0,2985 g CO_2, 0,0918 g H_2O. — 0,3022 g Subst.: 0,3162 g CO_2, 0,0955 g H_2O. — 0,2984 g Subst.: 14 ccm N (20°, 760 mm). — 0,4082 g Subst.: 19 ccm N (21°, 761 mm). — 0,1251 g Subst: 0,549 g Ag. 0,1291 g Subst.: 0,0566 g Ag.

$C_6H_8NO_3Ag$.

Ber.	C 28,80	H 3,20	N 5,60	Ag 43,20
Gef.	„ 28,55, 28,53	„ 3,60, 3,54	„ 5,33, 5,28	„ 43,88, 43,84.

Methylester, Schmelzp. 57—58° aus dem Silbersalz durch fünfstündiges Erwärmen mit einer ätherischen Jodmethyl-Lösung dargestellt, krystallisiert in seidenartigen weißen Nadeln, die einen Stich ins Gelbe haben.

0,2523 g Subst.: 19,5 ccm N (16°, 753 mm).

$C_7H_{11}NO_3$ Ber. N 8,92 Gef. N 8,88.

Die freie Dimethyl-malein-amidsäure darzustellen, gelang nicht. Versetzt man eine Lösung des Ammoniumsalzes mit konc. Salzsäure, so scheidet sich Pyrocinchonsäure-anhydrid aus. Es entsteht auch, wenn man auf das in trockenem Äther suspendierte Silbersalz trockenes Schwefelwasserstoffgas bei 0° einwirken läßt.

Äthyl-malein- und dimethyl-malein-amidsaures Ammonium verhalten sich Salzsäure gegenüber ebenso wie carbamidsaures Ammonium: die freien Amidsäuren sind nicht existenzfähig, sondern zerfallen bei der Abscheidung unter Bildung von Chlorammonium in Ammoniak und Anhydrid.

Dampft man die ammoniakalische Lösung des dimethylmaleinsauren Ammoniums ein, so geht es wie bereits Carl Rach gezeigt hat in das bei 113° schmelzende Dimethylmalein-imid über.

Dimethyl-malein-äthylamidsaures Äthyl-ammonium, entsteht mit nahezu quantitativer Ausbeute, wenn man zu einer ätherischen Lösung

Digitized by Google

von Äthylamin unter starker Kühlung die ätherische Lösung von Dimethyl-maleinsäure-anhydrid tropfen läßt, es bildet eine schneeweiße stark hygroskopische Masse, die sich in Wasser leicht löst, ihm eine schwach saure Reaktion erteilend.

0,1676 g Subst.: 0,3387 g CO_2, 0,1458 g H_2O. — 0,4228 g Subst.: 45,00 ccm N (13,5°, 765 mm).

$C_{10}H_{20}N_2O_3$	Ber.	C 55,56	H 9,26	N 12,96
	Gef.	„ 55,12	„ 9,73	„ 12,57.

Versetzt man die konz. wäßrige Lösung dieses Salzes bei 0° mit rauchender Salzsäure, so wird Dimethyl-maleinsäure-anhydrid abgeschieden. Silbernitratlösung fällt auch aus der frisch bereiteten Lösung bei 0° fast nur dimethyl-maleinsaures Silber, das rein 60,33 Proc. Ag enthält, während das dimethyl-malein-äthylamidsaure Silber 38,85 Proc. Ag enthalten sollte.

0,2656 g Subst.: 1536 Ag. — 0,1434 g Subst.: 0,0825 g Ag. — 0,5952 g Subst.: 0,3551 g Ag. — 0,5581 g Subst.: 0,3331 g Ag.

$C_6H_6O_4Ag_2$ Ber. Ag 60,33 Gef. Ag 57,83, 57,53, 59,66, 59,68.

Dimethyl-malein-anilidsaures Ammonium entsteht, wenn man die Anilidsäure[1]) in trockenem Äther mit trockenem Ammoniakgas in einer Kältemischung sättigt. 15 g Säure geben 12 g Ammoniumsalz, berechnet 14,01 g. 10 g Salz hinterließen beim Lösen in Wasser 0,32 g Rückstand bestehend aus einem Gemisch von Anilidsäure und Anilin.

0,2399 g Subst.: 0,5382 g CO_2, 0,1576 g H_2O. — 0,2376 g Subst.: 24,7 ccm N (14,5°, 743 mm).

$C_{12}H_{16}N_2O_3$	Ber.	C 61,02	H 6,78	N 11,86
	Gef.	„ 61,16	„ 7,35	„ 11,87.

Silbersalz, unter Eiskühlung bereitet, bildet ein gelblich-weißes, sehr lichtempfindliches Pulver.

0,2360 g Subst.: 0,0774 g Ag.

$C_{12}H_{12}NO_3Ag$ Ber. Ag 33,13 Gef. 32,80.

Methylester, aus dem Silbersalz mit Jodmethyl in Äther dargestellt, bildet aus Äther umkrystallisiert kleine weiße, bei 69—70° schmelzende Blättchen.

0,1854 g Subst.: 9,8 ccm N (14°, 758 mm).

$C_{13}H_{15}NO_3$ Ber. N 6,01 Gef. N 6,17.

Bei wiederholtem Umkrystallisieren geht der Methylester in Dimethyl-malein-anil über.

---

[1]) Von A. Michael u. G. Tissot bereits dargestellt: J. pr. [2], 46, 301 (1892).

Digitized by Google

Dimethyl-malein-anil ist bereits von Rach, sowie von Michael und Tissot beschrieben worden. Bei dem Versuch es aus der Anilidsäure mit Acetyl-chlorid zu bereiten entstand in der Kälte nach 20 Stunden ein Gemisch von Anilidsäure mit Anil, bei 30—40° nach 10 Stunden Acetanilid und Dimethyl-maleinsäure-anhydrid. Aus Alkohol wurde das Anil in meßbaren Krystallen erhalten, deren Untersuchung Herr E. Wildschrey im mineralogischen Institut der Universität Bonn die Güte hatte auszuführen.[1])

Versuche das Anil in Anilidsäure umzuwandeln, schlugen fehl; sowohl beim Kochen mit Barytwasser, als beim Erhitzen mit wäßrigen Alkali auf 100° ging es in dimethylmaleinsaure Salze über unter Abspaltung von Anilin. Erhitzt man das Anil mit einem Überschuß von Kalilauge 5 Stunden auf 190—200°, so geht das zuerst entstehende dimethylmaleinsaure Kalium in dimethyl-fumarsaures Kalium über.[2])

Dimethyl-malein-p-toluididsäure bleibt beim Vermischen der auf 0° abgekühlten ätherischen Lösungen in Lösung und wird nach Abdestillieren des Äthers als citronengelber Brei erhalten, der mit Äther ausgewaschen ein weißes krystallinisches bei 74—77° schmelzendes Pulver hinterläßt.

0,2178 g Subst.: 11,7 ccm N (15°, 768 mm).

$C_{13}H_{15}NO_3$ Ber. N 6,01 Gef. N 6,33.

Ammoniumsalz, weiße, hygroskopische Masse. 6,5 g hinterließen beim Lösen in Wasser 0,2 g freie Säure als Rückstand.

Silbersalz, weißer, lichtempfindlicher Niederschlag.

0,2890 g Subst.: 0,0918 g Ag.

$C_{13}H_{14}NO_3Ag$ Ber. Ag 31,74 Gef. Ag 31,76.

Mit Jodmethyl in Äther erhitzt, gibt das Silbersalz gut ausgebildete tafelförmige Krystalle des *Methylesters*, der bei mehrmaligem Umkrystallisieren in *Dimethyl-malein-p-tolil*, vom Schmelzp. 110° übergeht. Dieses wird dargestellt aus dem Anhydrid durch Erhitzen mit p-Toluidin und aus der p-Toluididsäure beim Kochen mit Wasser.

0,3515 g Subst.: 19,5 ccm N (18°, 764 mm).

$C_{13}H_{13}NO_2$ Ber. N 6,51 Gef. 6,44.

Es bildet aus Alkohol krystallisiert, weiße nadelförmige Krystalle. Mit Barytwasser geht es in die Dimethyl-maleinsäure über.

---

[1]) Vgl. Inaugural-Dissert. von Trummel Seite 96—97.

[2]) Vgl. Fittig u. Kettner, A. 304, 159 (1899).

Digitized by Google

II. Über die Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf Xeronsäure- oder Diäthyl-maleinsäure-anhydrid, Diphenyl-malein-anhydrid und Brom-citraconsäure-anhydrid;

bearbeitet von Alexis von Volborth.[1])

Xeronsäure-anhydrid bereitete man nach dem Verfahren von Fr. Fichter und Hans Obladen[2]) aus α-Äthyl-γ-methyl-paraconsäure durch Destillation unter gewöhnlichem Druck. Durch Destillation mit Wasserdampf wird das Xeronsäure-anhydrid von unveränderter α-Äthyl-γ-methyl-paraconsäure und mittels ihres schwerer löslichen Bariumsalzes von der α-Äthyl-β,γ-pentensäure getrennt. Unter 13 mm siedet das Diäthyl-maleinsäure-anhydrid bei 115°.

Diäthyl-malein-amidsaures Ammonium, Schmelzp. 136—137°, fällt als rein weißes Pulver aus beim Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Anhydrids.

Silbersalz, aus frisch dargestellter Ammoniumsalz-Lösung bei 0° gefällt, ist ziemlich lichtbeständig.

0,1190 g Subst.: 0,0457 g Ag. — 0,1123 g Subst.: 0,0449 g Ag.

$C_8H_{12}NO_3Ag$. Ber. Ag 38,85 Gef. 39,91 39,97.

Fällt man nach vorausgegangenem halbstündigen Erwärmen auf 50° die Ammoniumsalz-Lösung mit Silbernitrat, so ist der größte Teil, 65,6 Proc. bereits in diäthyl-maleinsaures Silber übergegangen.

0,1264 g Subst.: 0,0653 Ag.

$C_8H_{10}O_4Ag_2$ Ber. Ag 55,96 Gef. Ag 51,66.

Diäthyl-malein-anilidsaures Anilin, Schmelzp. 52—53°, entsteht als rein weißes Pulver, einerlei ob man die ätherische Lösung des Anhydrids mit der äquimolekularen oder der diäquimolekularen Menge in Äther gelöstem Anilin vermischt; in ersterem Fall tritt nur die Hälfte des Anhydrids in Reaktion.

0,1190 g Subst.: 0,3067 g CO_2, 0,0772 g H_2O. — 0,2028 g Subst.: 13,6 ccm N (9,5°, 757 mm).

$C_{20}H_{24}N_2O_3$	Ber.	C 70,59	H 7,06	N 8,23
	Gef.	„ 70,29	„ 7,26	„ 7,95.

[1]) Über das Verhalten von Dicarbonsäureanhydriden, deren Hydrate nicht existenzfähig sind, gegen Ammoniak, Anilin und p-Toluidin. Inaug.-Dissert. Bonn 1910.

[2]) B. 42, 4703 (1909).

Digitized by Google

Leitet man in die ätherische Lösung des Anilinsalzes trockenes Ammoniakgas ein, so fällt das bei 136—137° schmelzende Ammoniumsalz der Amidsäure aus.

Diäthyl-malein-anil, Schmelzp. 62—63°, scheidet sich als Öl ab, wenn man das Anilinsalz eine halbe Stunde lang mit Wasser kocht. Beim Abkühlen erstarrt das entstandene, gelbe Öl und wird aus heißer alkoholischer Lösung nach Versetzen mit Wasser beim Erkalten in glänzenden, durchsichtigen, farblosen Krystallblättchen erhalten.

0,2023 g Subst.: 11,0 ccm N (17°, 757 mm).

$C_{14}H_{15}NO_3$ Ber. N 6,11 Gef. 6,25.

Diäthyl-malein-p-toluididsaures p-Toluidin, Schmelzp. 57°, bildet, wie das Anilinsalz dargestellt, ein schwach gelb gefärbtes Pulver.

0,153 g Subst.: 0,4020 g CO_2, 0,1082 g H_2O. — 0,1982 g Subst.: 12,7 ccm N (14°, 767 mm).

$C_{22}H_{28}N_2O_3$	Ber.	C 71,74	H 7,61	N 7,61
	Gef.	„ 71,66	„ 7,91	„ 7,57.

Kocht man das Toluidinsalz mit Wasser, so geht es in das bei 107° schmelzende, von Fichter und Obladen[1]) durch Kochen von Anhydrid mit p-Toluidin und Wasser erhaltene *Diäthyl-malein-p-tolil* über.

Diphenyl-maleinsäure-anhydrid

bereitete man aus Benzylcyanid nach C. L. Reimer.[2])

Diphenyl-malein-amidsaures Ammonium, Schmelzp. 147—148°, bildet, wie die vorher beschriebenen Ammoniumsalze dargestellt, ein anfangs rein weißes Pulver, das sich schon beim Abfiltrieren an der Oberfläche leicht gelb färbte und über Schwefelsäure im Vakuum allmählich Ammoniak abspaltet. Die beiden ersten Analysen sind mit frisch bereitetem, die dritte mit 3 Monate altem Ammoniumsalz ausgeführt.

0,2089 g Subst.: 19,8 ccm N (24°, 762,5 mm). — 0,2007 g Subst.: 17 ccm N (22,5°, 765 mm). — 0,2053 g Subst.: 16 ccm N (20°, 764,5 mm).

$C_{16}H_{16}N_2O_3$ Ber. N 9,66 Gef. N 10,60, 9,57, 8,29.

Silbersalz, lieferte selbst aus frisch dargestellter Lösung des Ammoniumsalzes bereitet, etwas zu hohe Werte für Silber, ein Beweis, daß schon beim Auflösen in Wasser das amidsaure Ammonium bereits zum kleinen Teil in diphenyl-maleinsaures Ammonium übergegangen war.

---

[1]) B. 42, 4706 (1909).

[2]) B. 14, 1797 (1881); vgl. R. Anschütz und Paul Bendix, A. 259, 63 (1890).

Digitized by Google

0,1343 g Subst.: 0,0419 g Ag. — 0,1057 g Subst.: 0,0365 g Ag.

$C_{16}H_{12}NO_2Ag$ Ber. Ag 28,63 Gef. Ag 31,20, 34,54.

Beim Erwärmen einer wäßrigen Lösung des amidsauren Ammoniums auf dem Wasserbad schieden sich viel gelbe Flocken von Diphenyl-maleinsäure-anhydrid aus. Das aus dem Filtrat gefällte Silbersalz war hauptsächlich diphenylmaleinsaures Silber.

0,1262 g Subst.: 0,0533 g Ag. — 0,1250 g Subst.: 0,0523 g Ag.

$C_{16}H_{10}O_4Ag_2$ Ber. Ag 44,61 Gef. Ag 42,23, 41,84.

Die wäßrige Lösung einer Probe des amidsauren Ammoniums ging bei halbstündigem Erwärmen auf 60° zu 51,84 Proc. in diphenylmaleinsaures Ammonium über, wie die Analyse der gefällten Silbersalze zeigte.

0,1171 g Subst.: 0,0435 g Ag.

$C_{16}H_{12}NO_3Ag$ Ber. Ag 28,63.
$C_{16}H_{10}O_4Ag_2$ Ber. „ 44,61 Gef. Ag 37,14.

Diphenyl-malein-anilidsäure darzustellen, mißlang, weil das bei der Einwirkung von Anilin auf das Anhydrid zunächst entstehende Anilinsalz zu leicht in das bereits von R. Anschütz und P. Bendix durch Erhitzen des Anhydrids mit Anilin bereitete Diphenyl-maleinanil übergeht.

Diphenyl-malein-p-toluididsaures p-Toluidin, Schmelzp. 119—120°, scheidet sich als ein weißes Pulver ab beim Vermischen der Tetrachlorkohlenstofflösung des Anhydrids mit der Lösung der diäquimolekularen Menge p-Toluidin in Tetrachlorkohlenstoff. Beim Erhitzen fängt dieses Salz schon gegen 80° an, sich unter beginnender p-Tolilbildung zu zersetzen.

0,1553 g Subst.: 0,4357 g CO_2, 0,0780 g H_2O. — 0,2203 g Subst.: 12,4 ccm N (15°, 750 mm).

$C_{30}H_{28}N_2O_3$ Ber. C 77,58 H 6,03 N 6,03
Gef. „ 76,52 „ 5,62 „ 6,47.

Diphenyl-malein-p-tolil, Schmelzp. 194°, wird aus der alkoholischen heißen Lösung des vorher beschriebenen Salzes beim Erkalten in gelben, seidenglänzenden Nadeln erhalten.

0,3209 g Subst.: 11,7 ccm N (21°, 755 mm).

$C_{23}H_{17}NO_2$ Ber. N 4,12 Gef. N 4,10.

Brom-citraconsäure-anhydrid, Siedep. 112—113°, entdeckte Kekulé bei der Einwirkung von Brom auf Citraconsäure-anhydrid und zeigte, daß bei der Auflösung nach Verdunsten der Lösung nicht das Hydrat, sondern das bei 99—100° schmelzende Anhydrid zurückbleibt. Durch Ersatz von H durch Br verliert das Anhydrid also die Fähigkeit, Wasser unter Hydratbildung zu binden.

Brom-citracon-amidsaures Ammonium, scheidet sich als salben-

Digitized by Google

artige weiße Masse ab, beim Einleiten von Ammoniakgas in die 0° kalte Chloroformlösung des Anhydrids. Über Natronkalk getrocknet, beginnt das Salz bei 24° sich zu zersetzen und ist bei 27—29° völlig geschmolzen.

0,3703 g Subst.: 39,5 ccm N (17,5°, 761 mm). — 0,2732 g Subst.: 29,6 ccm N (15,5°, 763 mm).

$C_5H_9BrN_2O_3$ Ber. N 12,44 Gef. N 12,31, 12,64.

Über das Verhalten des amidsauren Ammoniums gegen Wasser geben die Silbersalzfällungen Aufschluß.

Brom-citracon-amidsaures Silber entsteht bei 0° aus der frisch bereiteten Ammoniumsalzlösung, als weißer, zersetzlicher Niederschlag.

0,2200 g Subst.: 0,1432 g AgBr.

$C_5H_5BrNO_3Ag$ Ber. Ag 34,28, Gef. 37,39.

Die Analyse zeigt, daß schon ein teilweiser Übergang in das brom-citraconsaure Ammonium stattgefunden hatte. Nach halbstündigem Erwärmen auf 50° war dessen Menge auf 89,5 Proc. gestiegen. Hatte man die Lösung des NH_4-Salzes vor der Fällung $^1/_2$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, so war die Spaltung vollständig.

Brom-citracon-anilidsaures Anilin, Schmelzp. 127—128°, entsteht, wie bei dem Diäthyl-maleinsäure-anhydrid, einerlei, ob man die mono- oder diäquimolekulare Menge Anilin auf die Ätherlösung des Brom-citraconsäure-anhydrids einwirken läßt, und scheidet sich krystallinisch aus.

0,2721 g Subst.: 0,5439 g CO_2, 0,1161 g H_2O. — 0,2008 g Subst.: 12,5 ccm N (15°, 769,5 mm). — 0,2907 g Subst.: 19,2 ccm N (20,5°, 769 mm).

$C_{17}H_{17}BrN_2O_3$ Ber. C 54,40 H 4,00 N 7,47
Gef. „ 54,51 „ 4,77 „ 7,34, 7,59.

Beim Erwärmen der wäßrigen oder alkoholischen Lösung des Anilinsalzes scheidet sich das bei 144° schmelzende Brom-citraconanil aus.

Brom-citracon-anilidsaures Ammonium zersetzt sich bei 80°, es bildet, durch Einwirkung von trocknem Ammoniakgas auf das teils in Äther gelöste, teils suspendierte Anilinsalz erhalten, ein weißes Pulver.

0,3410 g Subst.: 28,2 ccm N (20,5°, 755 mm).

$C_{11}H_{13}BrN_2O$ Ber. N 9,30 Gef. N 9,32.

Silbersalz wird aus kalter Lösung als pulvriger Niederschlag gefällt und ist im Dunkeln recht beständig.

0,2195 g Subst.: 0,1065 g AgBr. — 0,2312 g Subst.: 0,1111 g AgBr. — 0,1930 g Subst.: 6,8 ccm N (17°, 750 mm).

$C_{11}H_9BrNO_3Ag$ Ber. Ag 27,74 N 3,66
Gef. „ 27,87, 27,60 „ 4,01.

Digitized by Google

Brom-citracon-p-toluidsaures p-Toluidin bildet, wie die Anilinverbindung dargestellt, weiße, bei 123° schmelzende, kleine weiße Krystalle.

0,2878 g Subst.: 15,8 ccm N (14°, 770 mm). — 0,3620 g Subst.: 20,2 ccm N (15°, 767 mm).

$C_{19}H_{21}BrN_2O_3$ Ber. N 6,94 Gef. N 6,51, 6,55.

Ammoniumsalz wird wie die Anilinverbindung bereitet und bildet einen flockigen, weißen Niederschlag, der ausgewaschen und getrocknet bei 108—109° schmolz.

0,3038 g Subst.: 23 ccm N (18,5°, 760 mm).

$C_{12}H_{15}BrN_2O_3$ Ber. N 8,88 Gef. N 8,67.

Silbersalz, aus der Ammoniumsalzlösung gefällt, ist ein rein weißer, sich am Licht bräunender Niederschlag.

0,2441 g Subst.: 0,1146 g AgBr.

$C_{12}H_{11}BrNO_3Ag$ Ber. Ag 26,66 Gef. Ag 26,96.

Brom-citracon-p-tolil, Schmelzp. 135,9—136°, scheidet sich beim Kochen der Lösung des Toluidinsalzes als feine gelbe Nädelchen aus, die dunkler gelb als das Anil gefärbt sind.

0,2110 g Subst.: 0,4000 g CO_2, 0,0748 g H_2O. — 0,3165 g Subst.: 14,22 ccm N (20°, 766 mm).

$C_{12}H_{10}BrNO_2$	Ber.	C 51,43	H 3,57	N 5,00
	Gef.	„ 51,74	„ 3,93	„ 5,15.

III. Über Anilin-, p-Toluidin- und β-Naphtylaminabkömmlinge der Brom-fumarsäure und Brom-maleinsäure;

bearbeitet von Otto Neuhaus.[1])

Die bei der Untersuchung der Anilinabkömmlinge der Fumarsäure und der Maleinsäure gemachten Beobachtungen[2]) sind auf die Bromfumarsäure und die Brom-maleinsäure ausgedehnt worden. Für die Darstellung der Abkömmlinge der Brom-fumarsäure bildet das Chlorid, für die der Brom-maleinsäure deren Anhydrid die Ausgangssubstanz. Besonders auffallend ist der Übergang des Brom-fumaranilidsäurechlorids in zwei isomere Anilido-dianilide bei

[1]) Inaug.-Dissert. Bonn 1914.

[2]) Vgl. R. Anschütz u. Quirin Wirtz, A. 239, 144 (1881); R. Anschütz, B. 20, 3214 (1887); 21, 957 (1888); A. 259, 137 (1890).

Digitized by Google

Versuchen, es mit Natronlauge in Brom-fumar-anilidsäure umzuwandeln, eine Reaktion, die bei dem Brom-fumar-p-toluid- und dem Brom-fumar-β-naphtylid-säurechlorid auf keine Schwierigkeit stieß.

Das Brom-maleinsäure-anhydrid gibt, in ätherischer Lösung mit ätherischen Lösungen der drei primären aromatischen Basen versetzt, die entsprechenden Aryl-amidsäuren. Die Brom-malein-anilidsäure geht beim Kochen mit Alkohol in Anilido-malein-anil über und nicht in Brom-malein-anil, wie man hätte erwarten können. Die Brom-malein-p-toluidsäure und die Brom-malein-β-naphtylidsäure werden dagegen durch kochenden Alkohol nicht verändert. Die drei Brom-malein-arylidsäuren geben beim Erwärmen mit Acetyl-chlorid die zugehörigen Anile.

Abkömmlinge der Bromfumarsäure.

Brom-fumarsäure-chlorid, Siedep.$_{14}$ 93°, aus Bromfumarsäure mit Phosphor-pentachlorid erhalten, bildet eine hellgelbe Flüssigkeit.

0,1588 g Subst.: 0,1234 g CO_2, 0,0066 g H_2O. — 0,1975 g Subst.: 0,4002 g AgCl + AgBr. — 0,2314 g Subst.: 0,4690 g AgCl + AgBr. — 0,3202 g Subst.: 0,6527 g AgCl + AgBr.

C_4HOCl_2Br	Ber.	C 20,70	H 0,43	Cl + Br	65,06
	Gef.	„ 21,19	„ 0,46	„	64,42, 64,52, 64,80.

Brom-fumar-anilidsäure-chlorid,

$$\begin{matrix} HC.CONHC_6H_5 \\ \| \\ Cl.CO.CBr \end{matrix},$$

Schmelzp. 154°, bereitet man durch Zutropfen unter ständigem Rühren und Luftabschluß einer Lösung der berechneten Menge Anilin (8,03 g) in Äther (200 ccm) zu einer Lösung von Bromfumaryl-chlorid (10 g) in Äther (300 ccm). Stets bildet sich neben dem Anilidsäure-chlorid mehr oder weniger Dianilid. Aus dem auf 100 ccm eingedampften ätherischen Filtrat von Dianilid wird das Anilinsäurechlorid durch Petroläther als weißes krystallinisches Pulver gefällt, das einen zarten Stich ins Gelbe hat.

Brom-fumar-anilidsäure, Schmelzp. 147°, wird erhalten, wenn man die ätherische Lösung des Chlorids mit der berechneten Menge

Digitized by Google

Wasser versetzt und dann den Äther abdestilliert. Die zurückbleibende Anilidsäure ist krystallinisch und gelb gefärbt, sie wird aus Alkohol umkrystallisiert.

0,1589 g Subst.: 7,55 ccm N (17°, 751 mm).

$C_{10}H_8O_3NBr$ Ber. N 5,19 Gef. 5,53.

Methyl-ester, Schmelzp. 126°, ist aus dem Silbersalz, dargestellt aus der neutralen Lösung des Kaliumsalzes, durch Erwärmen mit Jodmethyl bereitet und aus Methylalkohol umkrystallisiert worden.

0,1522 g Subst.: 0,2577 g CO_2, 0,0527 g H_2O. — 0,1503 g Subst.: 6,8 ccm N (20°, 751 mm).

$C_{11}H_{10}O_3NBr$	Ber.	C 46,48	H 3,55	N 4,93
	Gef.	„ 46,18	„ 3,87	„ 5,20.

Brom-fumarsäure-dianilid, Schmelzp. 162°, scheidet sich, aus Alkohol umkrystallisiert, in fast weißen Kryställchen aus.

0,2058 g Subst.: 0,4194 g CO_2, 0,0717 g H_2O. — 0,1530 g Subst.: 0,0817 g AgBr.

$C_{16}H_{13}O_2N_2Br$	Ber.	C 55,64	H 3,80	Br 23,16
	Gef.	„ 55,58	„ 3,89	„ 22,73.

Anilido-fumarsäure-dianilid, Schmelzp. 194° und *Anilido-maleinsäure-dianilid*, Schmelzp. 175°. Die letztere Verbindung entsteht, wenn man Brom-fumar-anilidsäure-chlorid mit doppelt normaler Natronlauge unter Erwärmen löst, filtriert und das Filtrat mit Salzsäure fällt. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn man das Brom-fumarsäure-dianilid unter Zusatz von Anilin mit doppelt normaler Natronlauge behandelt. Der größte Teil geht in Lösung und aus der filtrierten Lösung scheidet Salzsäure die bei 175° schmelzende Verbindung aus, die unlöslich in Benzol und Chloroform, sich leicht in Alkohol, Äther und Essigäther löst. Aus Essigäther umkrystallisiert, scheidet sie sich in hellgelb gefärbten, kleinen Nädelchen ab.

0,1460 g Subst.: 0,3940 g CO_2, 0,0730 g H_2O. — 0,1698 g Subst.: 16,5 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{22}H_{18}O_2N_2$	Ber.	C 73,91	H 5,36	N 11,77
	Gef.	„ 73,61	„ 5,51	„ 11,77.

Kocht man das Brom-fumar-anilidsäure-chlorid längere Zeit mit verdünnter Natronlauge, so entsteht die mit der vorhergehenden isomere, bei 194° schmelzenden Verbindung von ähnlichen Eigenschaften.

Digitized by Google

0,1460 g Subst.: 0,3951 g CO_2, 0,0719 g H_2O. — 0,2022 g Subst.: 21,8 ccm N (19°, 752 mm).

$C_{22}H_{19}O_2N_3$	Ber.	C 73,91	H 5,36	N 11,77
	Gef.	„ 73,81	„ 5,51	„ 12,47.

Was die Konstitution dieser beiden isomeren Dianilide anlangt, so ist hier der höher schmelzenden Verbindung, dieser Eigenschaft halber und weil sie aus der niedriger schmelzenden durch Natronlauge entsteht, die fumaroide Formel zugeschrieben worden. Verseifungsversuche mit Alkalien lieferten keine brauchbaren Ergebnisse. Außer den beiden angenommenen Formeln kommt noch die tautomere Formel des Anils des Dianilides der Oxalessigsäure:

$$C_6H_5.NHCO.CH_2.C:(NC_6H_5).CONH.C_6H_5$$

für eines der beiden Isomeren in Betracht. Hierüber müssen weitere Versuche entscheiden.

Brom-fumar-p-toluididsäure-chlorid, Schmelzp. 159°, wird als intensiv gelb gefärbte Verbindung wie das Anilidsäure-chlorid erhalten, neben *Brom-fumarsäure-ditoluidid*, Schmelzp. 184°, das aus Alkohol in feinen gelben Nädelchen krystallisiert.

Bromfumar-p-toluididsäure, Schmelzp. 169°, wird aus ihrem Chlorid sowohl beim Behandeln mit Wasser als mit verdünnten Alkalien erhalten. Sie ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisiert daraus in gelben Krystallen.

0,1472 g Subst: 0,2492 g CO_2, 0,0468 g H_2O.

$C_{11}H_{10}O_3NBr$	Ber.	C 46,48	H 3,55
	Gef.	„ 46,17	„ 3,56.

Methylester, Schmelzp. 105—106°; krystallisiert aus Methylalkohol in gelben Krystallen.

0,1521 g Subst.: 0,2679 g CO_2, 0,0604 g H_2O. — 0,1570 g Subst.: 6,7 ccm N (21°, 751 mm).

$C_{12}H_{12}O_3NBr$	Ber.	C 48,32	H 4,06
	Gef.	„ 48,04	„ 4,44.

Brom-fumar-β-naphtyl-amidsäure-chlorid, Schmelzp. 160°, bildet gelbrote Krystalle.

Brom-fumarsäure-di-naphtyl-amid, Schmelzp. 234°, entsteht neben dem Chlorid und krystallisiert aus Essigäther in gelbgrünen Kryställchen.

Brom-fumar-β-naphtyl-amidsäure, wird aus dem Chlorid durch Behandlung mit verdünnten Alkalien erhalten. Mit Salzsäure abgeschieden und aus Alkohol mehrmals umkrystallisiert, fängt die Säure bei 160° sich zu zersetzen, um bei 176—177° unter Bräunung zu schmelzen.

0,1379 g Subst.: 0,2665 g CO_2, 0,0394 g H_2O.

$C_{14}H_{10}O_3NBr$	Ber.	C 52,50	H 3,15
	Gef.	„ 52,71	„ 3,19.

Digitized by Google

Methylester, gelb gefärbt, krystallinisch, beginnt sich bei 116 bis 117° zu zersetzen.

0,1160 g Subst.: 0,2278 g CO_2, 0,0386 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_3NBr$	Ber.	C 53,89	H 3,62
	Gef	„ 53,56	„ 3,72.

Abkömmlinge der Brom-maleinsäure.

Die als Ausgangsmaterial dienende Brom-maleinsäure, durch Kochen von gewöhnlicher Dibrom-bernsteinsäure mit Wasser dargestellt, wird durch Acetylchlorid in ihr Anhydrid übergeführt.

Brom-malein-anilidsäure, Schmelzp. 141°, ist von Michael[1]) zuerst als Zersetzungsprodukt des Anilinsalzes der Brommaleinsäure erwähnt, aber nicht genauer untersucht worden. In der berechneten Menge wird sie aus dem Anhydrid mit Anilin in ätherischer Lösung erhalten; sie krystallisiert aus Essigäther in gelben Nadeln.

0,1842 g Subst.: 8 ccm N (13,5°, 780 mm). — 0,1818 g Subst.: 1,250 g AgBr.

$C_{10}H_8O_3NBr$	Ber.	N 5,18	Br 29,60
	Gef.	„ 5,22	„ 29,26.

Versucht man die Brom-malein-anilidsäure aus Alkohol umzukrystallisieren, so entsteht neben Anilinbromhydrat und Brom-maleinsäure *Anilido-malein-anil* oder *Anil-oxalessigsäure-anil*, Schmelzp. 229°, das Reissert und Tiemann[2]) beim Kochen einer wäßrigen Lösung von Dibrombernsteinsäure mit Anilin, Michael[3]) beim Kochen einer wäßrigen Lösung von bromaleinsaurem Anilin unter Anilinzusatz, W. Wislicenus und Spiro[4]) aus Oxalessigester und Anilin, E. A. Bischoff und P. Walden[5]) aus Rechts-weinsäure-dianilid neben Dichlor-maleinanil mit Phosphorpentachlorid erhielten.

Silbersalz, weißer Niederschlag.

0,853 g Subst.: 0,428 g AgBr.

$C_{10}H_7O_3NBrAg$	Ber.	AgBr 49,83	Gef. 50,17.

Methylester bildet, aus Methylalkohol umkrystallisiert, feine schwach gelb gefärbte, bei 122° schmelzende Nädelchen.

0,1265 g Subst.: 5,5 ccm N (14,5°, 755 mm).

$C_{11}H_{10}O_3NBr$	Ber.	N 4,93	Gef. 513.

[1]) B. 19, 1373 (1886).
[2]) B. 19, 626 (1886).
[3]) B. 19, 1377 (1886).
[4]) B. 22, 3350 (1889).
[5]) A. 279, 139 (1894).

Digitized by Google

Brom-malein-anil, Schmelzp. 152°, wird aus der Anilidsäure mit Acetylchlorid bereitet und bildet, aus Essigäther umkrystallisiert, schwach gelb gefärbte Nadeln. v. Auwers[1]) hat dieses Anil durch Erhitzen der *Iso-dibrom-succin-anilidsäure* erhalten, er fand den Schmelzp. 159—160°.

0,1624 g Subst.: 7,9 ccm N (17°, 757 mm). — 0,1683 g Subst.: 0,1244 g AgBr.

$C_{10}H_6O_2NBr$	Ber.	N 5,56	Br 31,71
	Gef.	„ 5,70	„ 31,46.

Brom-malein-p-toluididsäure bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, kleine, gelbe, bei 162° schmelzende Prismen.

0,1570 g Subst.: 7,1 ccm N (17°, 755 mm). — 0,1634 g Subst.: 0,1068 AgBr.

$C_{11}H_{10}O_3NBr$	Ber.	N 4,93	Br 28,1
	Gef.	„ 5,29	„ 27,8.

Methylester, Schmelzp. 92°, krystallisiert aus Methylalkohol in schwach gelb gefärbten Nädelchen.

0,1606 g Subst.: 0,2841 g CO_2, 0,0604 g H_2O. — 0,1659 g Subst.: 6,8 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{12}H_{12}O_3NBr$	Ber.	C 48,32	H 4,06	N 4,70
	Gef.	„ 48,24	„ 4,20	„ 4,82.

Brom-malein-p-tolil, Schmelzp. 144,5°, aus der Anilidsäure mit Acetylchlorid bereitet, ist identisch mit der Verbindung, die v. Auwers[2]) aus Iso-dibrom-succin-p-toluididsäure mit Acetylchlorid unter Abspaltung von Bromwasserstoff erhalten hat.

Brom-malein-β-naphtyl-amidsäure, Schmelzp. 173°, scheidet sich beim Vermischen ätherischer Lösung des Anhydrids und β-Naphtylamins als intensiv gelb gefärbter Niederschlag ab, der durch Kochen mit Alkohol nicht verändert wird.

0,1350 g Subst.: 5 ccm N (17°, 760 mm).

$C_{14}H_{10}O_3NBr$	Ber.	N 4,37	Gef. 4,36.

Methylester, Schmelzp. 112°, scheidet sich aus Methylalkohol in gelben Kryställchen ab.

0,1637 g Subst.: 0,3245 g CO_2, 0,0528 g H_2O.

$C_{15}H_{12}O_3NBr$	Ber.	C 53,89	H 3,62
	Gef.	„ 53,56	„ 3,60.

Brom-malein-β-naphtyl-imid, Schmelzp. 208°, aus der Säure mit Acetylchlorid dargestellt, ist dunkelgelb gefärbt.

0,1893 g Subst : 0,3834 g CO_2, 0,0457 g H_2O.

$C_{14}H_8O_2NBr$	Ber.	C 55,63	H 2,67
	Gef.	„ 55,24	„ 2,70.

[1]) A. 292, 234 (1896). [2]) A. 292, 235 (1896).

Digitized by Google

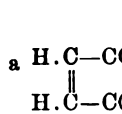
Schlußbetrachtung.

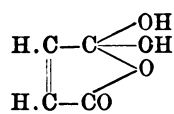
Zwei Ursachen intramolekularer Atomverschiebungen spielen in der Fumar-Maleinsäure-Isomerie eine Rolle, die eine ist die Bildung symmetrischer Verbindungen aus unsymmetrischen, die zweite besteht in der Neigung zur Bildung von Fünferringen. Bei Annahme von 2 Carboxylen auch in der Maleinsäure wird man die Fumarsäure als das symmetrischer gebaute Molekül im Vergleich mit der *cis*-Formel der Maleinsäure ansehen. Allein mit der Einführung von Alkylen oder Phenyl in die Maleinsäure an Stelle von Bromwasserstoff wächst die Neigung zur Ringbildung und damit Hand in Hand nimmt die Neigung mit Wasser Hydrate zu bilden ab, und bei den Dialkyl-maleinsäureanhydriden ist sie nicht mehr vorhanden.

Ähnlich liegt es mit dem Verhalten der durch Anlagerung von Ammoniak an die Anhydride der Maleinsäuregruppe entstehenden Ammoniumsalzen der Amidsäuren. Mit Einführung von Alkylen oder Phenyl nimmt die Neigung der amidsauren Ammoniumsalze Wasser aufzunehmen und in die Ammoniumsalze der entsprechenden Dicarbonsäuren überzugehen zu.

Nur die Maleinamidsäure ist gegen Wasser beständig. Das Maleinsäure-anhydrid nimmt ebenso leicht oder noch leichter Wasser auf, um in das Hydrat überzugehen, wie das Bernsteinsäure-anhydrid, und mit Alkoholen (vgl. Anhang S. 189) geht es leicht in die neutralen Ester über.

Im Hinblick auf diese Tatsachen halte ich es für wahrscheinlich, daß bei der Maleinsäure selbst die Neigung zur symmetrischen Anordnung die Neigung zur Ringbildung übertrifft. Denn von den beiden Formeln a und b

a 

b 

ist die Formel a symmetrischer als die Formel b. Man würde also die Formel der Salze, Ester und Amidsäuren von der Formel a abzuleiten und anzunehmen haben, daß bei der Einwirkung von Wasser, von Alkoholen, von Am-

Digitized by Google

moniak, Anilin u. a. m. auf das Anhydrid die Anlagerung unter Sprengung des Anhydridringes erfolgt, wie bei dem Bernsteinsäure-anhydrid.

Dagegen halte ich bei den Alkyl- und Phenyl-maleinsäuren an der γ-Dioxylactonformel fest, vor allem im Hinblick auf die mit der Zahl der Alkyle wachsenden Ähnlichkeit im Verhalten der amidsauren Ammoniumsalze, die sich von den Anhydriden ableiten, mit dem carbamidsauren Ammonium.

Anhang.

Einige Versuche über Fumar- und Malein-, Mesacon- und Citraconsäure, die mit den vorher beschriebenen Beobachtungen nur durch die Ausgangsmaterialien zusammenhängen, sollen hier eine Stelle finden.

Fumaryl-bromid, $Siedep._{32}$ 113—115° (Badtemp. 140—141°) stellte Otto Neuhaus nach der Methode zur Bereitung der Carbonsäurebromide von H. Staudinger und O. Anthes[1]) dar durch Einwirkung von gut getrocknetem Bromwasserstoff bei 120° auf Fumaryl-chlorid. Das Fumaryl-bromid ist eine hellgelbe, gegen Luftfeuchtigkeit äußerst empfindliche Flüssigkeit.

0,1348 g Subst.: 0,1007 g CO_2, 0,0128 g H_2O. — 0,3813 g Subst.: 0,5863 g AgBr.

$C_4H_2O_2Br_2$	Ber.	C 19,85	H 0,83	Br 66,09
	Gef.	„ 20,37	„ 1,06	„ 65,44.

Über die halbseitige Umsetzung von Fumarylchlorid mit Methyl- und Äthylalkohol und die Anlagerung von Alkoholen an Anhydride ungesättigter Dicarbonsäuren.

Bearbeitet von *Paul Baeumges*.[2])

Die sauren Methyl- und Äthylester der Fumarsäure sind bekannt[3]), ersterer ist durch halbseitige Verseifung des Dimethylesters, letzterer ebenfalls durch halbseitige Verseifung, sowie neben neutralem Ester bei der Esterifikation ohne und mit Salzsäure erhalten worden. Ihre Chloride

[1]) B. 46, 1417 (1913). [2]) Inaug.-Diss. Bonn 1923.
[3]) Beilsteins Handb. IV. Aufl. 2, 741.

Digitized by Google

entstehen, wenn man die ätherischen Lösungen der äquimolekulare Menge Methyl- oder Äthylalkohol in die ätherische Lösung von Fumaryl-chlorid eintropfen läßt und die Reaktionsprodukte unter vermindertem Druck destilliert.

Fumarsäure-methylester-chlorid, Siedep.$_{17}$ 83° (Badtemp. 122°), wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit, leicht löslich in Äther, gibt mit Wasser die bei 144° schmelzende Fumar-methylidsäure.

Fumarsäure-äthylester-chlorid, Siedep.$_{17}$ 84° (Badtemp. 96°). Farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit.

0,6054 g Subst.: 0,5084 g AgCl.

$C_6H_7O_4Cl$ Ber. Cl 21,84 Gef. 20,8.

Fumarsäure-benzylester, Schmelzp. 60—61°, aus Fumarylchlorid mit Benzylalkohol durch Erhitzen auf dem Wasserbad, krystallisiert aus der ätherischen Lösung, durch Petroläther zum Ausscheiden veranlaßt, in zarten, weißen Nadeln.

0,1802 g Subst.: 0,3520 g CO_2, 0,0643 g H_2O.

$C_{18}H_{16}O_4$ Ber. C 72,97 H 5,40
Gef. „ 73,73 „ 5,52.

Fumar-benzylestersäure, Schmelzp. 98°, aus dem Benzylester in Äther mit der berechneten Menge Kaliumhydroxyd in Benzylalkohol gelöst nach zweitägigem Stehen unter häufigem Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur. Aus der Lösung des Kaliumsalzes mit Salzsäure als bald erstarrendes Öl gefällt, krystallisiert in zarten, weißen Nadeln.

0,0634 g Subst.: 0,1496 g CO_2, 0,0251 g H_2O.

$C_{11}H_{10}O_4$ Ber. C 64,0 H 4,3
Gef. „ 64,35 „ 4,43.

J. Shields[1]) hat bereits gezeigt, daß durch kurzes Kochen von Maleinsäure-anhydrid mit Äthylalkohol zunächst der saure Ester neben dem neutralen entsteht. Erhitzt man Maleinsäure-anhydrid mit der äquimolekularen Menge Methylalkohol längere Zeit auf 100° im zugeschmolzenen Glasrohr, so entsteht nach zahlreichen Versuchen hauptsächlich der neutrale Ester. Verdünnung der Reaktionsflüssigkeit durch Chloroform, in der man das Anhydrid löst, änderte nichts an dem Ergebnis. Jedenfalls läßt sich auf diesem Weg der Maleinsäure-methylester weit bequemer bereiten als aus dem Silbersalz mit Jodmethyl.

[1]) Soc. 59, 736 (1891); J. 1672 (1891).

Digitized by Google

Die *Malein-methylestersäure* stellte man dar durch halbseitige Verseifung des neutralen Esters mit der berechneten Menge Barytwasser, Abscheidung aus dem Bariumsalz mit etwas weniger als der berechneten Menge Schwefelsäure, Eindampfen des Filtrates vom Bariumsulfat und Extraktion des Rückstandes mit Äther. Nach dem Abdünsten des Äthers bleibt der saure Ester als schwach gelb gefärbte Flüssigkeit zurück, die bei der Titration auf die Formel $C_4H_6O_4$ stimmende Werte ergab.

Citraconsäure-anhydrid vereinigt sich beim Erhitzen mit den berechneten Mengen Methyl- bzw. Äthylalkohol zu den sirupösen Verbindungen der sauren Ester wie man durch Titration feststellte. Versucht man die Estersäuren unter vermindertem Druck zu destillieren, so dissoziieren sie sich wie das Citraconsäure-hydrat unter Bildung von Citraconsäure-anhydrid und die beiden Alkohole.

Citracon-benzylestersäure, Schmelzp. 86°, entsteht bei mehrstündigem Erhitzen der Mischung berechneter Mengen der Komponenten auf dem Wasserbad. Die anfangs auch nach dem Erkalten flüssige Masse erstarrt krystallinisch. Aus der Ätherlösung scheidet sich die Estersäure nach Versetzen mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung allmählich in rhombischen Tafeln ab.

0,1332 g Subst.: 0,3235 g CO_2, 0,0832 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_4$	Ber. C 65,5	H 5,49
	Gef. „ 66,2	„ 6,99.

Destilliert man die Säure unter vermindertem Druck, so geht bei 85° unter 13 mm Druck (Badtemperatur 130°) eine wasserhelle Flüssigkeit über, die nach mehreren Tagen krystallinisch erstarrt und aus Äther und Petroläther die bei 80° schmelzende Estersäure ergibt. Bedenkt man, daß Benzylalkohol unter 12 mm bei 94,6—94,8° (114° Badtemperatur)[1]. Citraconsäureanhydrid unter 12 mm bei 92—94° (115° Badtemperatur)[2] sieden, so ist es klar, daß sich die Benzylestersäure bei der Destillation unter vermindertem Druck auch in den Komponenten gespalten hat, die sich in der Vorlage wieder miteinander verbunden haben.

Itacon-benzylestersäure, Schmelzp. 92°, aus dem Anhydrid mit Benzylalkohol erhalten, geht bei der Destillation unter 16 mm Druck

[1]) Die Destillation unter vermindertem Druck von R. Anschütz und H. Reitter, Bonn 1895. S. 71.

[2]) l. c. S. 63.

Digitized by Google

bei 98—99° (Badtemperatur 128°) unter Spaltung in ihre Komponenten über, die sich in der Vorlage allmählich wieder miteinander verbinden. Da das Itaconsäure-anhydrid unter 12 mm bei 114—114,8° (Badtemperatur 125—126°)[1]) siedet, so war eine Umwandlung der Estersäure nach der Destillation in Citracon-benzylestersäure nicht wahrscheinlich. In der Tat zeigte der Schmelzpunkt des Gemisches der beiden destillierten, wie der nicht destillierten sauren Ester eine Depression auf 69—70° und 66—67°.

0,1021 g Subst.: 0,249 g CO_2, 0,0514 g H_2O.

$C_{13}H_{12}O_4$	Ber.	C 65,5	H 5,4
	Gef.	„ 66,64	„ 5,65.

Mesaconsäure-benzylester, Siedep. $_{0,5}$ 160—165°, (Badtemperatur 220°) bildet aus Mesaconyl-chlorid und Benzylalkohol dargestellt eine farblose Flüssigkeit, die im Tiefvakuum bei 0,5 mm fast unzersetzt findet.

0,2254 g Subst.: 0,6018 g CO_2, 0,0861 g H_2O.

$C_{19}H_{18}O_4$	Ber.	C 73,6	H 5,8
	Gef.	„ 72,84	„ 4,3.

Mesacon-α-benzylestersäure, Schmelzp. 71°,5 entsteht bei halbseitiger Verseifung des neutralen Esters mit der berechneten Menge in Benzylalkohol gelöstem Kali.[2]) Man nimmt nach der Reaktion den Benzylalkohol in Äther auf und scheidet die Estersäure mit Salzsäure aus der konzentrierten wäßrigen Lösung ab, die erst ölförmig, allmählich zu zarten, weißen Nadeln erstarrt.

0,1268 g Subst.: 0,3066 g CO_2, 0,0582 g H_2O.

$C_{12}H_{12}O_4$	Ber.	65,5	H 5,49
	Gef.	65,96	„ 5,11.

[1]) l. c. S. 63.

[2]) Vgl. A. **343**, 144 in 147 (1907) die Versuche über die halbseitige Verseifung des Mesacon-methyl- und das Mesacon-äthylesters.

Digitized by Google

Über das Verhalten der Cellulose bei der Druckerhitzung mit Wasser;

von *E. Berl* und *A. Schmidt.*

Mit 18 Figuren im Text.

[Aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.]

(Eingelaufen am 16. März 1928.)

Das häufige Vorkommen der Cellulose in der Natur und ihre große Bedeutung für die verschiedensten Industriezweige haben den Chemiker schon von jeher veranlaßt, ihr Verhalten und ihre noch immer nicht restlos aufgeklärte Konstitution zu erforschen.

So ist auch die Druckerhitzung der Cellulose mit Wasser schon des öfteren von verschiedenen Gesichtspunkten aus Gegenstand der wissenschaftlichen Forschung gewesen und insbesondere durch die Arbeiten von Bergius[1]) über die Theorie der Kohleentstehung in den Vordergrund des Interesses gerückt. Je nach dem näheren Zweck dieser Arbeiten wurde das Verhalten der Cellulose in jeweils bestimmten abgegrenzten Temperaturgebieten untersucht. Da aber bei den verschiedenen Forschern die Versuchsbedingungen und auch das Ausgangsmaterial differieren und dem besonderen Zweck der Arbeit entsprechend nur bestimmte Abbauprodukte näher untersucht wurden, so läßt sich aus dem vorhandenen Material nur schwer ein einheitliches, übersichtliches Bild des Verhaltens der Cellulose bei der Druckerhitzung mit Wasser über die ganze Temperaturskala bis hinauf zur kritischen Temperatur gewinnen.

Wir stellten uns daher die Aufgabe, unter völlig gleichen, einheitlichen Versuchsbedingungen den Verlauf des Abbaus systematisch zu verfolgen und die entstandenen Reaktionsprodukte näher zu untersuchen und zu charakterisieren,

[1]) Die Anwendung hoher Drucke bei chemischen Vorgängen und eine Nachbildung des Entstehungsprozesses der Steinkohle, Verlag Knapp, Halle 1913.

Digitized by Google

um auf diese Weise einen tieferen Einblick in die Veränderung der Cellulose und die dabei sich abspielenden Reaktionsvorgänge zu erhalten.

Schon Mulder[1]) behandelte die Cellulose mit Wasser bei 200° und fand in der wäßrigen Lösung etwas Glucose.

Scheurer[2]) untersuchte die Festigkeitsänderung von Baumwollgeweben beim Erhitzen mit Wasser auf Temperaturen von 140—170°. Er fand bei vorbehandelten Geweben eine erhebliche Abnahme der Festigkeit.

Williams[3]) fand bei der Druckerhitzung der Cellulose mit Wasser Furfurol.

Hoppe-Seyler[4]) erhitzte schwedisches Filtrierpapier im Glasrohr 4—6 Stunden auf 200°. Das Material bräunte sich sehr stark. Er fand als Abbauprodukte Kohlensäure, Ameisensäure und huminähnliche Stoffe, und wies nach dem Eindampfen der wäßrigen Lösung in dem erhaltenen Sirup etwas Brenzcatechin und Protocatechusäure nach, deren Bildung aber, wie ein vergleichender Versuch im Platinrohr[5]) zeigte, auf das Alkali des Glases zurückzuführen war. Hierbei fand er ebenfalls Furfurol.

Tauss[6]) erhitzte Cellulose und auch Holz mit Wasser auf Temperaturen von 152°, 181° und 214°, um vom Standpunkte der Zellstoffabrikation Einblick in das Verhalten dieser Stoffe zu gewinnen. Er bestimmte den in Lösung gegangenen Gesamtanteil und darin mit Fehlingscher Lösung den gebildeten Zucker, berechnet als Glucose. Bei der Temperatur von 214° zeigte die Cellulose ein vollkommen verändertes Aussehen. Sie wurde gallertartig und trocknete an der Luft zu einer harten Masse zusammen. Auf Grund eines Vergleichs der Zusammensetzung dieses Produktes mit der, die Girard[7]) für seine Hydrocellulose angegeben hat, kommt er zu dem Schluß, daß die Cellulose bei diesem Druck sich „hydratisiert" und in Hydrocellulose übergeht. Auch Robinoff[8]) sprach auf Grund seiner Versuche die Vermutung aus, daß die Cellulose bei der Druckerhitzung bis 215° einer Hydrolyse unterworfen wird.

Koch[9]) erhielt beim Erhitzen von Tannenholzcellulose mit Wasser auf 150 und 185° als Abbauprodukte Mannose, Glucose und Fructose. Die wäßrigen Lösungen gaben bei der Destillation mit Salzsäure Furfurol.

---

[1]) J. pr. **63**, 565 (1855).
[2]) Bull. Mulhouse **53**, 68 (1883); **58**, 361 (1888).
[3]) Chem. N. **265**, 281 (cit. bei Tauss, a. a. O.).
[4]) B. **4**, 15 (1871). [5]) H. **13**, 66 (1889).
[6]) Dinglers Polyt. Journ. **273**, 276 (1889).
[7]) A. ch. **24**, 342 (1881). [8]) Diss. Darmstadt 1909.
[9]) Diss. Freiburg 1909.

Digitized by Google

Bergius[1]) untersuchte das Verhalten der Cellulose bei höheren Temperaturen vom Standpunkte des Kohlebildungsprozesses aus. Er erhitzte Cellulose und auch Torf mit Wasser auf Temperaturen von 250°, 310° und 340°. Er gibt die Elementarzusammensetzungen der entstandenen Produkte an und kommt auf Grund der analogen Zusammensetzung mit den natürlichen Fettkohlen zu dem Schluß, daß diese Laboratoriumsversuche eine Nachbildung des Steinkohlenbildungsvorganges sind. Die bei den Inkohlungsversuchen erhaltenen Gase enthielten etwa 98—99% Kohlensäure. Der Rest bestand aus ungesättigten Kohlenwasserstoffen, aus Wasserstoff und Methan. Kürzlich hat Bergius[2]) diese Versuche in ähnlicher Weise wiederholt und ist zu denselben Resultaten gekommen. Versuche mit Lignin führten zur gleichen Endkohle, so daß er beide Stoffe für die Ausgangsstoffe der Kohlebildung hält.

Weitere Arbeiten über diesen Gegenstand stammen von Franz Fischer und seinen Mitarbeitern aus dem Kohlenforschungsinstitut Mülheim.

Fischer und Schneider[3]) erhitzten Cellulose mit Benzol bei Temperaturen zwischen 180° und 250° und bestimmten die in Lösung gegangene Menge an Extrakt. Sie stellten fest, daß geringe Mengen Wasser einen günstigen Einfluß auf die Extraktausbeute ausüben, ein Umstand, der sich schon bei dem hygroskopischen Feuchtigkeitsgehalt der Cellulose bemerkbar macht.

Fischer und Schrader[4]) erhitzten Cellulose und Lignin mit Wasser in Gegenwart von Bariumcarbonat auf Temperaturen von 200° und 300°. Die Cellulose ging dabei in steigendem Maße in wasserlösliche Verbindungen und Gase über, während das Lignin sich als bedeutend widerstandsfähiger erwies.

Tropsch und Philippovich[5]) stellten ebenfalls vergleichende Versuche über das Verhalten von Cellulose, Lignin und Holz bei der Druckerhitzung mit Wasser bei den Temperaturen von 200, 250 und 300° an. Sie bestimmten u. a. die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte, der Gase, ferner die Menge der flüchtigen Säuren und flüchtigen Neutralstoffe. Sie stellten weiterhin einen Einfluß des Autoklavenmaterials auf den Verlauf des Abbaues fest. Versuche mit Toluol zeigten, daß auch das Medium, in dem die Druckerhitzung stattfindet von Einfluß ist.

Aus der Problemstellung ergab sich eine Teilung der Arbeit in drei Gebiete. Erstens waren die erhaltenen, wasserunlöslichen Produkte zu untersuchen, zweitens die

---

[1]) a. a. O. [2]) Naturwissenschaften 16, 1 (1928).
[3]) Abhdlg. Kohle 3, 287. [4]) Abhdlg. Kohle 5, 340.
[5]) Abhdlg. Kohle 7, 84.

Digitized by Google

entstandenen, wasserlöslichen Stoffe und drittens die entwickelten Gase.

Als Ausgangsmaterial für unsere Untersuchungen benutzten wir kurzstapelige Baumwolllinters mit folgenden Analysendaten:

Asche = 0,18 Proc., Fett = 0,14 Proc., Cu-Zahl = 0,17 Feuchtigkeit = 5,86 Proc.

Die Elementaranalyse ergab, auf aschefreie Substanz berechnet, folgende Werte: C = 44,22 Proc., H = 6,36 Proc., O = 49,42 Proc.

Es lag also eine sehr reine Baumwollcellulose vor.

Die Versuche wurden in einer elektrisch geheizten Bergius-Hochdruckbombe ausgeführt, für deren Überlassung wir Herrn Bergius zu herzlichem Danke verpflichtet sind. Ihr Inhalt betrug 142 ccm. Die Bombe war mit einem Manometer und Hochdruckventil zum Ablassen der Reaktionsgase versehen. In der Wandung war eine Bohrung zur Aufnahme eines Thermometers bzw. Thermoelementes angebracht. Die Stromstärke konnte mittels eines gekühlten Wasserwiderstandes so fein einreguliert werden, daß während der Versuchsdauer die Temperatur auf 1—2° ohne Schwierigkeit konstant zu halten war. Außerdem war die Wärmekapazität der Bombe wegen ihrer großen Eisenmasse sehr erheblich, so daß geringe Stromschwankungen im Netz sich nicht störend bemerkbar machten. Wir sahen deswegen von einer automatischen Temperaturregelung ab.

Wir begannen unsere Versuche bei 150°, da die Cellulose unterhalb dieser Temperatur noch keine nennenswerten Veränderungen erleidet. Die Versuche wurden dann bei einer immer um 25° steigenden Temperatur bis nahe an die kritische Temperatur des Wassers fortgesetzt.

Bei den Versuchen wurden jeweils 10 g Linters (enthaltend 5,86 Proc. Feuchtigkeit) in der Bombe mit 110 g reinem, destilliertem Wasser — das Material war dann gut mit Wasser bedeckt — auf die gewünschte Temperatur erhitzt und genau 6 Stunden auf dieser Tempeperatur gehalten. Die Stromstärke wurde beim Anheizen so reguliert, daß die Zeitdauer, in der die Bombe auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde, bei allen Versuchen annähernd gleich war (etwa 2 Stunden). Vor Beginn des Erhitzens evakuierten wir die Bombe,

Digitized by Google

Tabelle 1.

Versuchs-Nr.	Versuchs-Temp. °C	Angew. Menge g	Ausbeute %	Red.-Zahl mg Cu	Red.-Zahl ber. als Glucose g	Entwickelte Gasmenge ccm	Schüttgew. g/10 ccm	Aussehen d. Reaktionsproduktes
1	150	10	100,0	42	0,02	keine	—	Fast unverändert
2			99,8	34	0,02			
3	175	10	97,4	98	0,05	keine	—	Noch weiß, zerfällt leicht zu Pulver
4			98,0	83	0,04			
5	200	10	76,3	907	0,47	20	6,45	Weiß, vollständig zu Pulver zerfallen
6			79,4	876	0,46	n. best.		
7	225	10	45,3	1778	0,93	350	5,76	Dunkelbraunes Pulver
8			43,1	1710	0,89	n. best.		
9	250	10	27,2	1357	0,69	n. best.	2,40	Dunkelbraunes Pulver
10			25,4	1330	0,68	560		
11	275	8	28,4	1152	0,58	800	2,36	Schwarzbraunes Pulver
12			26,5	1221	0,62	n. best.		
13	300	8	25,1	1170	0,59	1100	2,28	Schwarzbraunes Pulver
14			22,0	1204	0,61	1060		
15	325	8	22,8	865	0,45	1290	2,15	Schwarzbraunes Pulver
16			20,6	896	0,47	1300		
17	350	7	21,4	833	0,43	1620	2,25	Schwarzes Pulver
18			18,7	793	0,41	1500		

um eine Änderung der Zusammensetzung der Reaktionsgase durch die im Bombenraum verbleibende Luft zu verhindern und um eine Einwirkung des Luftsauerstoffs auszuschließen. Nach dem Abkühlen wurden die entstandenen Gase gemessen und analysiert. Bei der Messung der Gase ist es nötig, die Bombe wieder auf 100° zu erwärmen, um auch die in der wäßrigen Reaktionsflüssigkeit gelösten Gase mitzuerfassen, deren Menge wegen der starken Löslichkeit der Kohlensäure erheblich ist. Nach dem Öffnen der Bombe wurde das

Digitized by Google

im Wasser suspendierte feste Reaktionsprodukt mit der Flüssigkeit aus der Bombe gespült, abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet. Das Filtrat wurde auf 1000 ccm aufgefüllt und das Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung in einem aliquoten Teil nach Bertrand[1]) quantitativ bestimmt.

Bei den Versuchstemperaturen von 275° an mußte die Beschickung der Bombe reduziert werden, da die Eigenausdehnung des Wassers[2]) bereits so erhebliche Werte annimmt, daß bei Anwendung von 110 ccm Wasser bei 142 ccm Bombeninhalt eine Existenz der Dampfphase nicht mehr möglich ist. Die Ausdehnung des Wassers führt dann bei weiterer Temperaturerhöhung zu ganz erheblichen Drucksteigerungen, die unter Umständen verhängnisvoll werden können. Die angewandten Cellulose- und Wassermengen wurden deswegen im gleichen Verhältnis entsprechend herabgesetzt.

Die in Tab. I wiedergegebenen Versuchsresultate der Versuche 11—18 sind alle auf 10 g Cellulose (enthaltend 5,86 Proc. Feuchtigkeit) umgerechnet, um zwischen den einzelnen Werten direkt Vergleiche ziehen zu können. Die Ausbeutezahlen geben die erhaltenen Mengen an wasserunlöslichem Reaktionsprodukt in Prozenten, bezogen auf wasserfreies Ausgangsmaterial, wieder. Die Gasmengen sind auf Normalbedingungen reduziert. Die Schüttgewichte sind die Gewichte von 10 ccm der wasserunlöslichen Reaktionsprodukte. Die Ermittlung dieser Werte, die nur als relative Vergleichswerte Bedeutung haben, muß selbstverständlich unter Beobachtung völlig gleicher Bedingungen beim Füllen des Bestimmungsgefäßes erfolgen.

A. Die Untersuchungen der wasserunlöslichen Reaktionsprodukte.

Schon äußerlich zeigten sich hier charakteristische Unterschiede. Das Aussehen der Cellulose nach der Druckerhitzung auf 150° ist kaum verändert. Wir konnten qualitativ nur eine geringe Festigkeitsabnahme feststellen. Das bei 175° erhaltene Produkt zeigt äußerlich dasselbe Aussehen. Die Festigkeitsabnahme ist aber ganz erheblich. Es läßt sich zwischen den Fingern leicht zu feinen Fäser-

[1]) Bl. (4) **35**, 1285 (1906).

[2]) Vgl. Schüle, Thermodynamik.

Digitized by Google

chen zerreiben. Nach dem Erhitzen auf 200° ist die Cellulose vollständig zu einem weißen Pulver zerfallen, das an der Luft, wie schon Tauss[1]) beobachtete, zu einer harten Masse zusammentrocknet. Das auf 225° mit Wasser erhitzt gewesene Reaktionsprodukt ist ein dunkelbraunes Pulver. Die Farbe der Produkte geht dann bei den höheren Temperaturen allmählich in schwarz über. Während der bei 225° erhaltene Körper noch ein verhältnismäßig dichtes Pulver darstellt, werden, wie der Verlauf der Schüttgewichtskurve

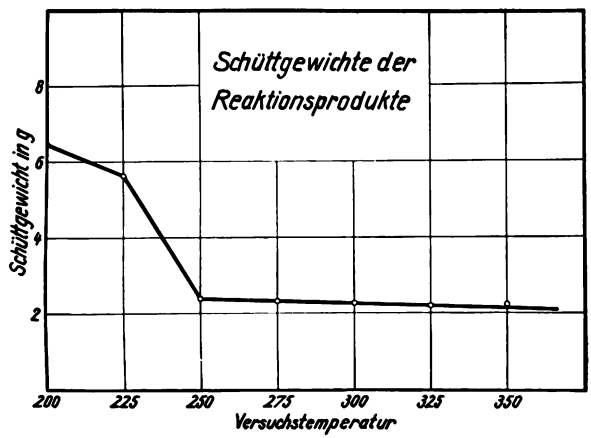


Fig. 1.

(Fig. 1) zeigt, von 250° an die erhaltenen Stoffe außerordentlich voluminös.

Das Aussehen der Reaktionsprodukte zeigen die beistehend abgebildeten Mikrophotographien (Fig. 2—5 und Fig. 10) in 110facher linearer Vergrößerung. Fig. 2 zeigt die unbehandelte Cellulosefaser. In Fig. 3 (150°) ist gegenüber der unbehandelten Cellulose kaum ein Unterschied bemerkbar. Man könnte höchstens eine geringe Quellung der Faser feststellen. Fig. 4 (175°) zeigt jedoch eine deutliche Veränderung, die sich in einer Zerschlagung der Fasern in kleinere Bruchstücke bemerkbar macht. Noch ausgeprägter zeigt sich

[1]) Tauss, Dinglers Polyt. Journ. 273, 276 (1889).

Digitized by Google

dies bei Fig. 5 (200). Auch hier ist die Faserstruktur noch deutlich erkennbar. Ein vollständig strukturloses Aussehen zeigen die bei 225° behandelten Linters (Fig. 10). Jedoch

Fig. 2. Unbehandelte Cellulosefaser.

Fig. 3. Cellulosefaser nach 6 stdg. Druckerhitzung auf 150°.

tritt trotzdem bei diesen Produkten, genau wie bei den vorhergehenden unter dem Polarisationsmikroskop noch

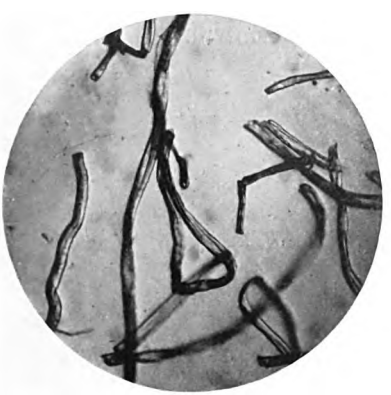


Fig. 4. Cellulosefaser nach 6 stdg. Druckerhitzung auf 175°.

Fig. 5. Cellulosefaser nach 6 stdg. Druckerhitzung auf 200°.

deutliche Doppelbrechung ein. Die bei den höheren Temperaturen erhaltenen Reaktionsprodukte zeigen ein ganz ähnliches Aussehen wie Fig. 10. Eine Doppelbrechung unter dem Polarisationsmikroskop ist aber hier nicht mehr fest-

Digitized by Google

stellbar, ein Umstand, der auf ihren vollständig amorphen Charakter schließen läßt.

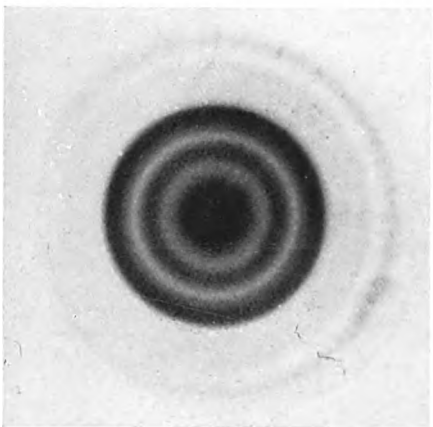


Fig. 6. Unbehandelte Cellulose.
Fe.K α, β a = 30 mm.

Fig. 7. Cellulose nach 6stdg. Druckerhitzung auf 200°.
Fe.K α, β a = 30 mm.

Um weitere Klarheit über den Zustand und die Veränderung der Cellulose bei der Druckerhitzung mit Wasser

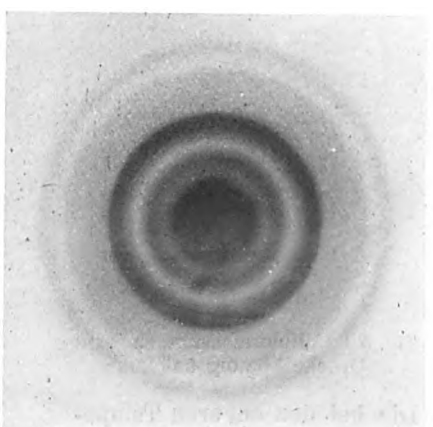


Fig. 8. Cellulose nach 6stdg. Druckerhitzung auf 225°.
Fe.K α, β a = 30 mm.

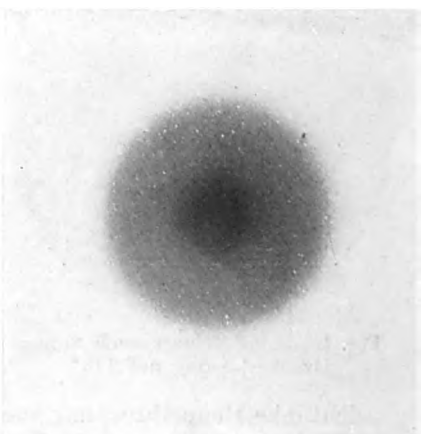


Fig. 9. Cellulose nach 6stdg. Druckerhitzung auf 250°.
Fe.K α, β a = 30 mm.

Digitized by Google

zu erhalten, untersuchten wir das Verhalten der Abbauprodukte im Röntgenlicht.[1]) Die erhaltenen Debye-Scherrer-Diagramme zeigen die Figg. 6—9. Die Diagramme der auf 200° (Fig. 7) und 225° (Fig. 8) erhitzten Cellulose — dasselbe gilt auch für die Temperaturen 150° und 175° — sind mit denen der Cellulose (Fig. 6) vollkommen identisch. Eine chemische Veränderung läßt sich aus den Diagrammen nicht feststellen, jedenfalls sind die durch einen etwaigen chemischen Eingriff in das Molekül neu entstandenen Gruppen von keinem Einfluß auf das

Fig. 10. Cellulosefaser nach 6 stdg. Druckerhitzung auf 225°.

Prinzip des Aufbaues des Celluloseelementarkörpers. Wir haben ferner Ramiefasern unter denselben Bedingungen so weit abgebaut, wie es unter Aufrechterhaltung der Parallelorientierung der Faserbruchstücke möglich war. Fig. 11 zeigt das Diagramm der unveränderten Ramiefaser. Nach der Druckerhitzung ist, wie Fig. 12 zeigt, die Parallelorientierung der Fasern doch etwas gestört, so daß die Interferenzpunkte zu Kreissegmenten ausgezogen erscheinen Doch läßt sich die Lage der Interferenzpunkte noch eindeutig feststellen und ein Vergleich beider Diagramme

[1]) Für die Aufnahme und Deutung der Diagramme sind wir Herrn Dr. Andress zu herzlichem Danke verpflichtet.

Digitized by Google

durchführen. Durch die Verlagerung einzelner Fasern erscheint auch bei *a* (Fig. 12) der Basisreflex. Ein Unterschied beider Diagramme ist sonst nicht feststellbar.

Wir haben fernerhin mit ganz feinen Spaltblenden (Spaltbreite 0,3 mm, Blendenlänge 80 mm) vergleichende, hier nicht reproduzierte Aufnahmen gemacht, um festzustellen, ob nicht aus der Winkelverbreiterung der Interferenzen des Äquators auf eine Teilchenverkleinerung der

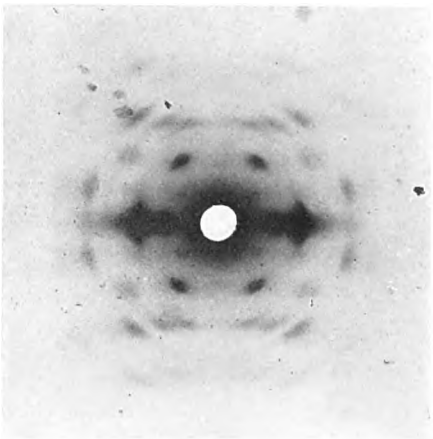


Fig. 11. Faserdiagramm der unbehandelten Ramiefaser.
Cu.K α, β a = 32 mm.

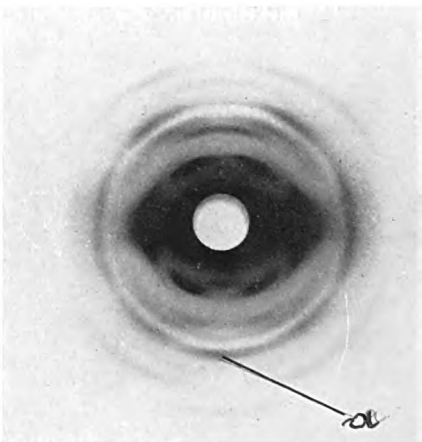


Fig. 12. Faserdiagramm der Ramiefaser nach 6stündiger Druckerhitzung auf 195°.
Cu.K α, β a = 30 mm.

Abbauprodukte geschlossen werden kann. Die Aufnahmen ergaben kein eindeutiges Ergebnis in dieser Richtung. Nach dem Erhitzen auf 250° (Fig. 9) verschwinden die Interferenzringe, ein Zeichen, daß sich hier eine Umwandlung der Cellulose in vollständig amorphe Produkte vollzogen hat. Dieser Befund stimmt auch mit dem Verhalten im polarisierten Licht überein. Die Breite des amorphen Ringes zeigt, daß hier wahrscheinlich ein Gemisch von amorphen Stoffen sehr verschiedener Teilchengröße vorliegt.

Die Tatsache, daß bei der bei 225° behandelten Cellulose trotz ihres vollkommen veränderten Aussehens doch

Digitized by Google

noch das Cellulosediagramm auftritt, veranlaßte uns, dieses Produkt noch weiter zu untersuchen. Wir konnten durch Behandeln mit Kupferoxydammoniak[1]) noch 47 Proc. Cellulosebestandteile isolieren. Mit hochkonzentrierter Salzsäure (spez. Gew. 1,212) gingen 49 Proc. in Lösung.

Nach dem Behandeln mit diesen Stoffen zeigte der Rückstand unter dem Polarisationsmikroskop keine Doppelbrechung mehr. Wir sehen in diesem Produkt ein Übergangsstadium, nämlich ein Gemisch von abgebauten Cellulosebestandteilen, auf die die Interferenzringe des Röntgendiagramms zurückzuführen sind, nebst völlig veränderten Inkohlungsprodukten. Nach der Druckerhitzung auf 200° ist das Reaktionsprodukt noch völlig in Kupferoxydammoniak löslich. Nach dem Erhitzen auf 250° dagegen ließen sich mit Kupferoxydammoniak nach vorhergehender Behandlung mit Ammoniak keine löslichen Bestandteile mehr extrahieren, ein Befund, der mit dem Verhalten im polarisierten Licht und mit dem Röntgendiagramm in Einklang steht.

Das Verhalten der Cellulose bei der Druckerhitzung mit Wasser ist demnach nach dem Grad der Erhitzung unterschiedlich. Bis 225° tritt eine Veränderung unter Bildung von Abbauprodukten ein, die der Cellulose noch nahe stehen. Über 225° bilden sich unter vollständiger Veränderung amorphe Inkohlungsprodukte.

Um nun ein Kriterium für den Abbaugrad bis zu der Temperatur von 225° zu erhalten, bestimmten wir die Viscositäten der Acetonlösungen der entsprechenden Nitrate, die nach den Arbeiten des einen von uns mit Klaye[2]), Bütler[3]), Delpy[4]), Rau[5]) und Djang[6]) ein Maß für die Größe des Cellulosenitratmoleküls sind.

---

[1]) Vor dem Behandeln mit Kupferoxydammoniak wurden durch Extraktion mit Ammoniak die vorhandenen ammoniaklöslichen Huminsäuren entfernt.

[2]) Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 2, 381 (1907); 4, 81 (1909).

[3]) Z. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 5, 82 (1910).

[4]) Diss. Braunschweig 1916. [5]) Diss. Darmstadt 1924.

[6]) Diplomarbeit Darmstadt 1927.

Digitized by Google

Nach den Ausführungen R. O. Herzogs[1]) findet bei vorsichtiger Nitrierung und der Auflösung der Nitrate in Aceton keine Verringerung der Teilchengröße statt, so daß die Bestimmung der relativen inneren Reibung der Nitrate einen Rückschluß auf die Größe des ihnen zugrunde liegenden Cellulosemoleküls gestattet. Voraussetzung ist eine schonende Nitrierung bei niedriger Temperatur unter völlig gleichen Versuchsbedingungen, denn nach den Arbeiten von Bruley[2]), von Lunge[3]) und neuerdings von Leysieffer[4]) ist die Viscosität der Cellulosenitrate in erheblichem Maße von der Nitriertemperatur, Nitrierdauer und von der Zusammensetzung der Mischsäure abhängig.

Über die Ausführung der Nitrierung, Herstellung der Lösungen und Bestimmung der Viscositäten sei auf die oben schon angeführten Arbeiten verwiesen. Es soll hier nur darauf hingewiesen werden, daß auf die Homogenisierung der Nitratlösungen vor den Viscositätsmessungen erhebliche Sorgfalt zu verwenden ist, da andernfalls unbrauchbare Resultate erhalten werden. Besonders die Homogenisierung der hochviscosen Nitratlösungen erfordert längere Zeit.

Die Analyse[5]) der für die Nitrierung verwendeten Mischsäure ergab folgende Werte: $H_2SO_4 = 45{,}18$ Proc., $HNO_3 = 43{,}06$ Proc., $H_2O = 11{,}76$ Proc. Das Material wurde 2 Stunden bei 20° nitriert. Die Viscositätsmessungen erfolgten im Ostwaldschen Viscosimeter[6]) bei genau 18°. Infolge der großen unterschiedlichen Reibungen der Lösungen mußten 2 Viscosimeter verwendet werden. Sie wurden untereinander mit einer Glycerinwassermischung geeicht. Die Ausflußgeschwindigkeit von reinem Aceton (spez. Gew. 0,7946) bei 18° betrug 13,66 Sekunden im Viscosimeter V_1. Die Ausflußgeschwindigkeit des Viscosimeters V_2 ergab sich rechnerisch aus den Eichergebnissen zu 0,135 Sekunden. Die Viscositäten des bei 225° erhaltenen Produktes wurden nicht bestimmt, da es, wie zu erwarten stand, nicht vollständig nitriert werden konnte.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabb. 2—5 zusammengestellt.

---

[1]) Z. Ang. **39**, 301 (1926).
[2]) Memorial des poudres et salp. tome 8, 111.
[3]) Z. Ang. **19**, 2051 (1906).
[4]) Kolloidchem. Beihefte **10**, 145 (1918).
[5]) Berl u. Boltenstern, Z. Ang. **34**, 19 (1921).
[6]) Ostwald-Luther-Drucker, Physiko-chemische Messungen.

Digitized by Google

Tab. 2: Nitrat der unbehandelten Cellulose. N_2-Gehalt = 12,78 Proc.
„ 3: „ des nach 6stdg. Druckerhitzg. auf 150° erhaltenen Prod. N_2-Gehalt = 12,81 Proc.
„ 4: Nitrat des nach 6stdg. Druckerhitzg. auf 175° erhaltenen Prod. N_2-Gehalt = 12,60 Proc.
„ 5: Nitrat des nach 6stdg. Druckerhitzg. auf 200° erhaltenen Prod. N_2-Gehalt = 11,92 Proc.

Tabelle 2.

Gehalt der Lösg. in Vol.-%	Viscosimeter	Ausfluß-zeit in Sek.	Spez. Gew. der Lösung	Rel. innere Reibung	log η
1	V_1	3465	0,7986	257	2,406
2	V_2	590	0,8031	4412	3,645
5	V_2	24000	0,8187	183000	5,202

Tabelle 3.

1	V_1	777	0,7995	57	1,758
2	V_1	5166	0,8024	382	2,582
5	V_2	2419	0,8204	18480	4,267

Tabelle 4.

1	V_1	58	0,8000	4,32	0,636
2	V_1	208	0,8038	15,79	1,198
3	V_1	2120	0,8193	167,60	2,204

Tabelle 5.

1	V_1	29,1	0,8000	2,14	0,331
2	V_1	62,3	0,8050	4,63	0,665
5	V_1	359,0	0,8210	27,16	1,434

Fig. 13 zeigt die Abhängigkeit des log der relativen inneren Reibung von der Konzentration der Lösung. Die Konzentrationen sind in Volumenprozenten angegeben.

Diese Ergebnisse zeigen, daß die Druckerhitzung der Cellulose mit steigender Temperatur fortschreitend mit einer stetigen Verkleinerung der Teilchengröße verbunden ist. Diese Verkleinerung kann auf einer Lockerung und teilweisen Sprengung des Micellverbandes beruhen. Daß hierbei

Digitized by Google

aber auch ein chemischer Eingriff in das Molekül erfolgt, zeigte die weitere Untersuchung. Vergleiche mit den Viscositätswerten, die Delpy[1]) bei Hydrocellulose nach

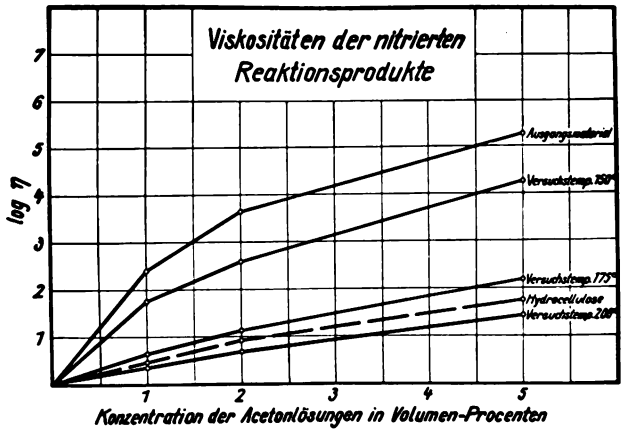


Fig. 13.

Girard feststellte (vgl. Fig. 13), deuteten schon darauf hin, daß hier jene Abbauprodukte der Cellulose vorlagen, die man allgemein unter dem Sammelnamen „Hydrocellulose" zusammenfaßt.

Diese Vermutung hat sich bestätigt. So zeigten die Produkte mit steigender Temperatur ein erhöhtes Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung. Die Kupferzahl des bei 200° erhaltenen Reaktionsproduktes betrug 5,4.[2]) Auch der positive Ausfall der von Schwalbe[3]) angegebenen qualitativen Reaktionen bestätigten das Vorhandensein von Hydrocellulose; so die schnellere Löslichkeit in Kupferoxydammoniak, das Verhalten gegen Jodlösung und gegen Chlorzinkjodlösung. Weiterhin spricht auch für das Vorhandensein von Hydrocellulose die deut-

[1]) Dissert. Braunschweig 1916.

[2]) Schwalbe, Chemie der Cellulose (S. 172 und 218), gibt für Hydrocellulose nach Girard den Wert 5,7 an. Die Kupferzahlen der auf verschiedenen Wegen aus verschiedenen Ausgangsmaterialien gewonnenen Hydrocellulosen liegen zwischen den Werten 4 und 9.

[3]) A. a. O., S. 217.

Digitized by Google

liche Abnahme des Kohlenstoffgehaltes der Abbauprodukte gegenüber dem der unveränderten Cellulose (vgl. Tab. 6).

Die in der Literatur[1]) angeführten Analysenwerte von Hydrocellulose weisen untereinander ganz erhebliche Unterschiede auf, eine Tatsache, die bei dem uneinheitlichen Charakter dieses Produktes weiter nicht verwunderlich ist. Jedenfalls steht der je nach dem Abbaugrad schwankende, gegenüber der Cellulose aber geringere Kohlenstoffgehalt fest. Das Röntgendiagramm von Hydrocellulose (Fig. 14)

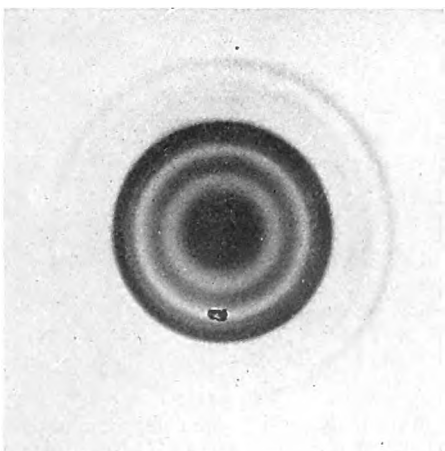


Fig. 14. Hydrocellulose nach Girard.
Cu.K α, β a = 40 mm.

ist mit dem der Cellulose ebenfalls identisch. Das zeigte auch die nähere Untersuchung des Diagramms von stark durch Hydrolyse mit Schwefelsäure abgebauter Ramiefaser, bei der die Parallelorientierung der Krystallite noch erhalten war. Auch dieses Diagramm (Fig. 15) weist von dem Cellulosediagramm keinerlei Unterschiede auf. Beim Vergleich von Faserdiagrammen von Hydrocellulose und

[1]) Girard, a. a. O.; Berl u. Klaye, Zs. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffw. 2, 381 (1907); Ost, Z. Ang. 19, 994 (1906); Körner, Dissert. Dresden 1907, S. 34; Büttner u. Neumann, Z. Ang. 21, 2609 (1908); 22, 585 (1909).

Digitized by Google

Ramiefaser, welche mit derselben feinen Blende ausgeführt wurden, konnte aus der Winkelbreite der Interferenzen ebenfalls nicht mit Sicherheit auf eine Teilchenverkleinerung bei der Hydrolyse geschlossen werden.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß die Druckerhitzung der Cellulose mit Wasser im ersten Stadium bis 225° in einer fortschreitenden Hydrolyse besteht. Es tritt

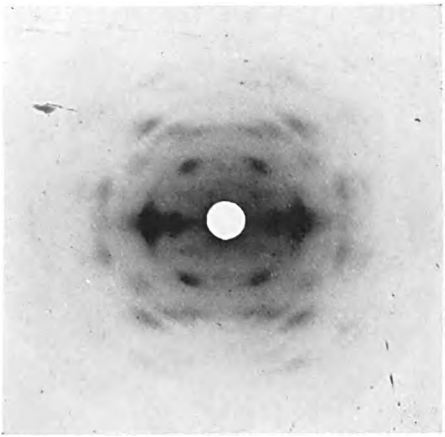


Fig. 15. Faserdiagramm der Ramiefaser nach der Überführung in Hydrocellulose durch Behandlung mit 3 % H_2SO_4. Cu.K α, β a = 30 mm.

also keine Hydratcellulosebildung ein, wie Schwalbe[1]) vermutet hat. Dagegen spricht vor allen Dingen das Röntgendiagramm, ferner die Elementaranalyse, die Kupferzahl und auch die Hygroskopizität der Reaktionsprodukte, die zwischen 3 und 5 Proc. Wassergehalt lag. Im zweiten Stadium über 225° findet eine Bildung von Inkohlungsprodukten statt, deren Kohlenstoffgehalt allmählich bis zum Maximalwert von etwa 83 Proc. Kohlenstoff ansteigt (vgl. Tab. 6 und Fig. 16).

[1]) A. a. O., S. 23.

Digitized by Google

Tabelle 6.

Elementaranalysen der wasserunlöslichen Reaktionsprodukte.

Vers.-Nr.	Vers.-Temp. °C	Elementaranalyse			Berechnet auf aschefreie Substanz		
		% C	% H_2	% Asche	% C	% H_2	% O_2
Ausg. Material		44,14	6,35	0,18	44,22	6,36	49,41
1	150	44,08	6,34	0,20	44,16	6,35	49,49
3	175	43,81	6,41	0,24	43,91	6,43	49,66
6	200	43,68	6,38	0,30	43,81	6,40	49,19
7	225	54,32	5,70	0,43	54,57	5,72	39,64
10	250	71,35	4,87	0,80	71,93	4,91	23,16
11	275	73,85	4,90	0,75	74,41	4,94	20,65
14	300	76,60	5,02	1,43	77,71	5,09	17,20
16	325	77,92	5,15	6,35	83,21	5,50	11,29
17	350	80,20	5,19	3,20	82,85	5,36	11,79

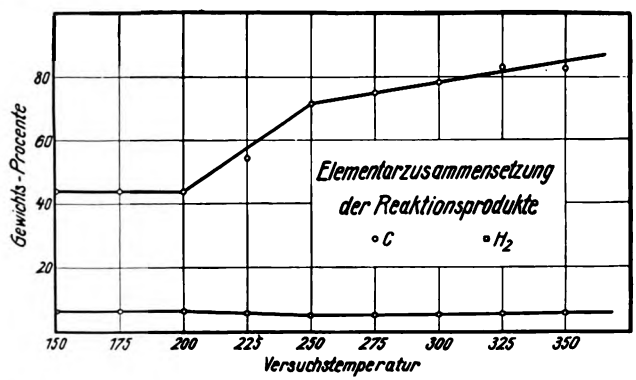


Fig. 16.

B. Untersuchung der wasserlöslichen Reaktionsprodukte.

Die Farbe der bei der Druckerhitzung erhaltenen wäßrigen Lösungen war anfangs grünlich, bei 200° wurde sie goldgelb und ging dann von 300° an in grüngelb über. Die Lösungen zeigten einen ganz charakteristischen karamelähnlichen Geruch und reagierten gegenüber Methylorange

Digitized by Google

deutlich sauer. Ihr Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung ist in Tab. 1 als Reduktionszahl in Milligramm Cu angegeben. In der nächsten Spalte dieser Tabelle sind die diesen Reduktionszahlen entsprechenden Mengen Glucose in Gramm angeführt.[1])

Die Lösungen schieden beim längeren Stehen und auch beim Eindampfen, schwarze, wasserunlösliche, huminsäureartige Stoffe ab, die sich in Ammoniak und Alkalilaugen äußerst leicht mit dunkler Farbe lösten. Es mußten demnach hier wasserlösliche Verbindungen vorliegen, die durch ihre große Kondensations- und Polymerisationsfähigkeit außerordentlich leicht in wasserunlösliche, huminsäureähnliche Produkte übergingen. Dieser Umstand ließ uns vermuten, daß auch die Bildung der Inkohlungsprodukte über diese wasserlöslichen Zwischenstufen erfolgt. Glucose konnte in den Lösungen mit Phenylhydrazin nicht nachgewiesen werden.[2]) Es trat keine Osazonbildung ein, so daß die Vermutung nahe lag, daß das Reduktionsvermögen der Lösungen auf andere gelöste Stoffe zurückzuführen war.

Zur näheren Untersuchung dieser reduzierenden Stoffe erhitzten wir in einem größeren Autoklaven 100 g Linters unter sonst gleichen Versuchsbedingungen auf 215°. Die wäßrige Lösung wurde mit einem Überschuß von Calciumcarbonat eingedampft und filtriert. Die Prüfung des Filtrationsrückstandes auf Oxalsäure fiel negativ aus. Im Filtrat wurde das Calcium mit Oxalsäure unter Vermeidung eines Überschusses gefällt und vom Calciumoxalat abfiltriert. Das Filtrat wurde im Vakuum eingedampft. Das resultierende Destillat enthielt erhebliche Mengen Ameisensäure. Essigsäure konnte nicht sicher nachgewiesen werden. Der

[1]) Die Glucosemengen wurden aus der bei Bertrand (a. a. O.) angegebenen Tabelle durch Interpolation berechnet.

[2]) Die bei 150° und 175° erhaltenen Lösungen wurden nicht geprüft, da die Menge der reduzierenden Substanzen zu gering war. Daß Glucose nicht mehr auffindbar war, ist weiter nicht verwunderlich, da nach den Untersuchungen von Gélis (C. r. 51, S. 331) Glucose bei 170° unter Wasserabspaltung Glucosan bildet und sich bei 200° völlig unter Bildung kohleähnlicher Stoffe zersetzt.

Digitized by Google

Rückstand bildete eine braune, klebrige, wasserhaltige Masse von saurer Reaktion, die auch nach längerem Stehen im Vakuumexsiccator über Phosphorpentoxyd nicht vollständig zu trocknen war. Sie war in Wasser leicht, in 90-proc. Alkohol schwerer löslich. Beim Eindampfen der wäßrigen Lösungen schieden sich wieder jene schon oben erwähnten huminsäureähnlichen Stoffe ab. Die Lösungen waren mit Bleiacetat fällbar und entwickelten mit Carbonaten Kohlensäure. Sie reduzierten ammoniakalische Silberlösung und Fehlingsche Lösung. Das Reduktionsvermögen weist also auf Aldehydgruppen, die Säurenatur auf Carboxylgruppen hin. Diese Säuren — daß ein einheitlicher Körper vorlag, dürfte wohl wenig wahrscheinlich sein —, zeigten in allen Eigenschaften und Reaktionen weitgehende Analogien mit der von Popp[1]) näher untersuchten *Humalsäure.* Die wäßrige Lösung gab ebenfalls mit Eisenchlorid und Natronlauge eine dunkle Rotfärbung, jedoch wurde das Ausfallen des Eisens nur bei geringen Fe‴-Konzentrationen verhindert. Bei längerem Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Phenylhydrazin erhielten wir ein hellbraunes Osazon, das bei 165° unter Zersetzung schmolz. Unter dem Mikroskop waren rhombische Krystalle erkennbar, die allerdings sehr schlecht ausgebildet waren, ein Umstand, der auf den schon verhältnismäßig hochmolekularen Zustand dieser Stoffe schließen läßt. Wir bezeichnen sie der Einfachheit halber im folgenden als „Humalsäuren", ohne damit eine völlige Identität mit der von Popp gefundenen Säure ausdrücken zu wollen.

Auch die von Gélis[2]) beim Erhitzen von Glucose auf 200° aus dem kohligen Rückstand isolierten Körper, die er Karamelan, Karamelin und Karamelen nennt, dürften ihren Reaktionen nach diesen Produkten nahestehen. Cunninghan und Dorée[3]) zeigten, daß das Karamelan leicht beim Erhitzen mit verdünnten Säuren in Huminsäuren übergeht. Marcusson[4]) gibt an, daß er die von Popp beschriebene Humalsäure beim Erhitzen von Oxycellulose mit Wasser

[1]) Brennstoffchemie I, S. 58 (1920).
[2]) C. r. 51, 331 (1860). [3]) Journ. Chem. Soc. 111, 589 (1917).
[4]) Z. Ang. 38, 339 (1925).

Digitized by Google

erhalten hat. Mit verdünnter Salzsäure und mit Oxalsäure ließ sich diese Humalsäure leicht in Huminsäuren überführen. Neuerdings beschreibt Marcusson[1]) eine Säure, die „Caramelsäure", die sicherlich auch diesen Humalsäuren nahesteht. Er erhielt sie aus natürlichen Huminsäuren und aus Glucose beim Behandeln mit Wasserstoffsuperoxyd.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß sich alle diese Stoffe ihrer chemischen Natur nach sicherlich sehr ähnlich sind, daß wir es aber wohl nicht mit einem einheitlichen Körper zu tun haben, sondern mit einem Gemenge verschiedener verwandter Reaktionsprodukte, die sich durch ihren Kondensations- bzw. Polymerisationsgrad unterscheiden. Sie stehen sicherlich der Zuckerreihe nahe und sind vermutlich durch Kondensation von einfachen Zuckern entstanden.

Vergleicht man die Werte der aus den Reduktionszahlen berechneten Glucosemengen mit dem erhaltenen Trockenrückstand[2]) (Tab. 7), so findet man, daß letzterer erheblich größer ist. Die Erklärung ist wohl darin zu suchen, daß das Reduktionsvermögen auf jene Humalsäuren zurückzuführen ist, die ein erheblich größeres Molekulargewicht als die Glucose aufweisen, so daß man bei der Umrechnung der Reduktionszahlen auf diese Humalsäuren unter Zugrundelegung eines höheren Molekulargewichtes auf den gesamten gefundenen Trockenrückstand kommen würde.

Tabelle 7.

Vergleich zwischen der aus dem Reduktionsvermögen der Lösungen berechneten Glucosemenge und dem Trockenrückstand.

Versuchstemperatur °C	Glucosemenge g	Trockenrückstand g
275	0,60	1,16
300	0,60	1,04
325	0,46	0,65
350	0,42	0,64

[1]) Z. Ang. **40**, 1234 (1927).

[2]) Der Trockenrückstand wurde durch Eindampfen bestimmt. In diesen Werten sind also die flüchtigen Bestandteile nicht mit ein-

Digitized by Google

Daß die Bildung der wasserunlöslichen Huminsäuren dann durch Kondensation bzw. Polymerisation dieser Humalsäuren erfolgt, geht daraus hervor, daß diese Umwandlung bei längerem Stehen der wäßrigen Reaktionslösungen schon bei Zimmertemperatur vor sich geht. Verfolgt man ferner den Verlauf der Reduktionszahlen, die ja nach obigen Ausführungen ein Maß für die vorhandenen Humalsäuren sind, so sieht man, daß bis 225° ein starker Anstieg erfolgt. Von 225° an, wo die Umwandlung in die Huminsäuren beginnt, findet wieder eine Abnahme statt.

C. Die Untersuchung der erhaltenen Reaktionsgase.

Die erhaltenen Reaktionsgase bestanden bei niedrigeren Temperaturen zum größten Teil aus *Kohlendioxyd.* Ihre prozentualen Zusammensetzungen und Mengen sind in Tab. 8 und 9 (vgl. auch Figg. 17 und 18) zusammengestellt.

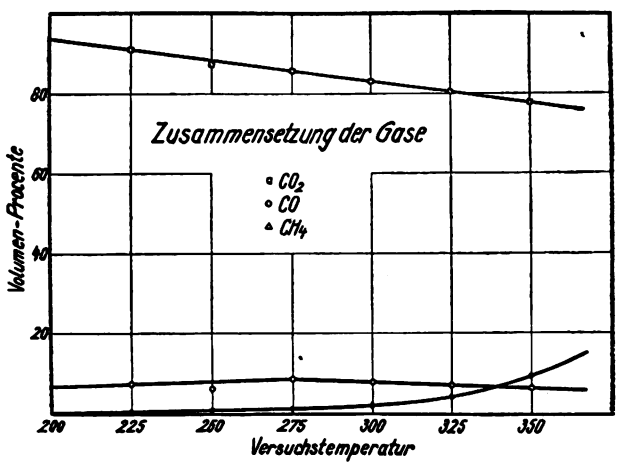


Fig. 17.

---

geschlossen. Bei den übrigen Versuchen wurde der Trockenrückstand nicht bestimmt, doch zeigen die Arbeiten von Tauss (a. a. O.), daß bei den tiefen Temperaturen die gleichen Verhältnisse vorliegen.

Digitized by Google

Tabelle 8.

Prozentuale Zusammensetzung der Reaktionsgase.

Vers.-Nr.	Vers.-Temp. ° C.	Gasmenge ccm	CO_2 %	C_nH_m %	CO %	H_2 %	CH_4 %	Gasrest %
7	225	345	91,0	0,2	6,4	0,8	0,2	1,4
10	250	554	87,4	1,4	7,0	1,6	0,6	2,2
11	275	800	85,8	2,0	7,6	2,6	1,0	1,0
14	300	1055	83,0	2,4	8,6	3,0	1,8	1,2
16	325	1300	80,4	2,8	6,2	3,6	4,0	3,0
17	350	1620	77,8	3,2	7,3	2,6	8,0	1,1

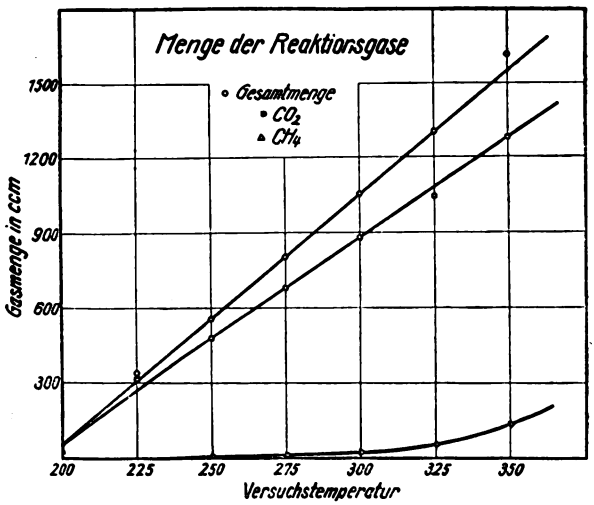


Fig. 18.

Tabelle 9.

Gesamte entwickelte Menge der einzelnen Bestandteile der Reaktionsgase.

Vers.-Nr.	Vers.-Temp. ° C	Gasmenge ccm	CO_2 ccm	C_nH_m ccm	CO ccm	H_2 ccm	CH_4 ccm	Gasrest ccm
7	225	345	314	0,7	22	3	0,7	5
10	250	554	484	7	39	9	3	12
11	275	800	687	16	61	21	8	7
14	300	1055	878	25	91	32	19	10
16	325	1300	1045	36	81	47	52	39
17	350	1620	1261	52	118	42	129	18

Digitized by Google

Die Zahlen zeigen, daß mit steigender Versuchstemperatur die Menge des entwickelten Kohlendioxyds sehr stark zunimmt. Sein Auftreten ist sicherlich zum Teil auf die Abspaltung aus den Huminsäuren, bei deren Übergang in alkaliunlösliche Huminstoffe zurückzuführen. Ob die Entwicklung von CO_2, CO und H_2 auch sekundär durch thermischen Zerfall der entstandenen Ameisensäure nach der Gleichung

$$CO + H_2O \rightleftarrows HCOOH \rightleftarrows CO_2 + H_2$$

erfolgt, läßt sich wegen der verwickelten Verhältnisse wohl kaum sicher feststellen. Jedenfalls werden der Verlauf dieses Zerfalls und die Einstellung dieser Gleichgewichte von den herrschenden katalytischen Einflüssen in erheblichem Maße abhängig sein. Gegen Ende der Inkohlung nimmt die entwickelte Menge Methan sehr stark zu. Die Methanbildung ist auf sekundäre Reaktionen zurückzuführen. Das verstärkte Auftreten des Methans beim Inkohlungsvorgang bei höheren Temperaturen gibt eine Erklärung für das Auftreten schlagender Wetter in Kohlengruben. Die Methangärung der Cellulose dürfte in geringerem Maße daran beteiligt sein.

Diskussion der Versuchsergebnisse.

Auf Grund der vorstehend angeführten Versuchsergebnisse können wir uns folgendes Bild von dem Verhalten der Cellulose bei der Druckerhitzung mit Wasser machen.

Die Druckerhitzung besteht im Anfang in einer Hydrolyse, die vermutlich durch die mit steigender Temperatur wachsende Wasserstoffionenkonzentration des Wassers [1]) eingeleitet und durch die im Verlaufe der Hydrolyse als Abbauprodukte auftretenden organischen Säuren gleichsam

[1]) Nach Noyes [Ph. Ch. 73, 20 (1910)] beträgt die Wasserstoffionenkonzentration von reinem Wasser bei 156° = $14{,}9 \cdot 10^{-7}$, bei 218° = $21{,}5 \cdot 10^{-7}$. Wörrmann [Ann. d. Phys. 4, 18, 793 (1905)] kommt auf Grund der Bestimmung von Neutralisationswärmen zu ähnlichen Ergebnissen.

Digitized by Google

autokatalytisch beschleunigt wird.[1]) Mit steigender Temperatur schreitet diese Hydrolyse schnell über die charakteristischen Abbaustufen Hydrocellulose, Cellulosedextrine bis zur Glucose fort.[2])

Es ist bei diesem Abbau zu berücksichtigen, daß wir es dabei mit ausgesprochenen Zeitreaktionen zu tun haben, die bei der außerordentlich geringen Reaktionsfähigkeit der Cellulose nur langsam und in dem Maße, wie allmählich neue Schichten der Cellulosefasern freigelegt werden, immer wieder von vorne verlaufen.

So erklärt es sich, daß sämtliche Abbaustufen nebeneinander auftreten und daß auch bei 225° sich neben dem Inkohlungsprodukt noch abgebaute Cellulosebestandteile befinden. Die durch die Hydrolyse entstandene Glucose zersetzt sich in dem sauren Medium unter dem Einfluß der herrschenden Temperatur weiter. Die Zersetzung führt dann über die noch wasserlöslichen aber schon höhermolekularen Humalsäuren unter weiteren Kondensationen und Polymerisationen zu den wasserunlöslichen, ammoniaklöslichen Huminsäuren. Es erfolgt also hier nach dem vorhergegangenen Abbau wieder ein Aufbau.

Daß die Bildung der Inkohlungsprodukte aus der Cellulose über die *Glucose* führt, wurde durch eine vergleichende Druckerhitzung von reiner Glucose auf 250° unter den gleichen Versuchsbedingungen wahrscheinlich gemacht. Menge und Zusammensetzung des Inkohlungsproduktes und der Gase (Tab. 10) stimmen bei beiden Versuchen gut überein. Ebenso zeigte auch die wäßrige Reaktionslösung der Glucose typisch dasselbe Verhalten wie die der Cellulose. Die angewandte Menge Glucose (10,5 g) entspricht den 10 g der feuchten Cellulose.

[1]) Daß auch durch Einwirken organischer Säuren eine Hydrolyse der Cellulose stattfindet, haben Heuser und Eisenring gezeigt [Cellulosechemie 4, 13 (1924)].

[2]) Das oben beschriebene Eintrocknen des bei 200° erhaltenen Abbauproduktes zu einer festen Masse, das wir übrigens auch an dem bei 225° erhaltenen Produkt beobachteten, ist wohl auf vorhandene Cellulosedextrine zurückzuführen. Daß bei den Temperaturen unterhalb 200° Glucose entsteht, zeigt die Arbeit von Koch (a. a. O.).

Digitized by Google

Tabelle 10.

Vergleichende Zusammenstellung der Ergebnisse der Druckerhitzung von Cellulose und Glucose bei 250°.

Inkohlungsprodukt	*Glucose*	*Cellulose*
Ausbeute	22,8 %	25,4 %
% C	73,67	71,93
Reaktionslösung.		
Red. Zahl	1330 mg Cu	1100 mg Cu
Osazonbildung	nicht nachweisbar	nicht nachweisbar
Gase.		
Gasmenge	560 ccm	510 ccm
CO_2	484 „	468 „
CO	39 „	26 „

Schwalbe und Schepp[1]) nehmen bei ihren Inkohlungsversuchen von Cellulose mit Salzlösungen ebenfalls Glucose als Zwischenstufe an.

Wie der Übergang der entstandenen Glucose in die Humalsäuren und weiterhin in die Huminsäuren bei der Druckerhitzung der Cellulose erfolgt, müßten weitere Versuche ergeben. Jedenfalls ist hier eine völlige Analogie des Verhaltens von Zuckerlösungen beim Erhitzen mit Säuren vorhanden. Daß hierbei Huminsäuren entstehen, ist schon lange bekannt.[2]) Tollens und von Grote[3]) fanden dabei als Abbauprodukt die Lävulinsäure.

Vermutlich verläuft die Reaktion in der Weise, daß sich aus der Glucose durch Wasserabspaltung als Zwischenstufe das ω-Oxymethylfurfurol bildet, das in der sauren Lösung zum Teil in Ameisensäure und Lävulinsäure[4]) nach der Gleichung[5])

---

[1]) B. 58, 2500 (1926).

[2]) Vgl. u. a. Malaguti, A. 17, 61 (1836); Mulder, J. pr. 19, 244 (1840); Péligot, A. ch. 67, 178 (1838); Conrad und Gutzeit, B. 19, 2569, 2849 (1886); 18, 439, 2905 (1885); Berthelot u. André, C. r. 119, 711 (1894); 123, 567 (1881).

[3]) A. 175, 181 (1875); 206, 207 (1881).

[4]) Daß bei der Druckerhitzung der Cellulose auch Lävulinsäure entsteht, haben die Arbeiten von Koch, Diss. Freiburg 1909, S. 30 gezeigt.

[5]) Düll, Chemikerzeitung 19, 217 (1895); Kiermayer, Chemikerzeitung 19, 1004 (1895); Pummerer, B. 56, 1001 (1923).

Digitized by Google

$$C_6H_6O_3 + 2H_2O = CH_3COCH_2CH_2COOH + HCOOH.$$

zerfällt. Hierdurch wäre auch das Entstehen der Ameisensäure erklärt. Der größte Teil des entstandenen ω-Oxymethylfurfurols wird dann im Sinne der Schrauthschen Hypothese über die Struktur der Kohle[1]) die Humuskohle aufbauen. Zu einer ähnlichen Annahme kommt auch Marcusson.[2])

Daß als Zwischenstufe Furanaldehyde auftreten, ist durch die Untersuchung Marcussons[3]) wahrscheinlich gemacht. Er erhielt durch Kondensation von Furfurol, von ω-Oxymethylfurfurol und von Brenzschleimsäure mit Salzsäure immer Huminstoffe. Das Auftreten von Furfurolderivaten bei der Druckerhitzung von Cellulose wurde von Williams[4]), Hoppe-Seyler[5]) und Koch[6]) festgestellt.

Im weiteren Verlauf der Druckerhitzung gehen dann die ammoniaklöslichen Huminsäuren durch weitere Kondensations- und Polymerisationsreaktionen unter Kohlensäure- und Wasserabspaltung in noch höher molekulare, vollkommen alkaliunlösliche Huminstoffe über.

Marcusson[7]) unterscheidet als Zwischenstufen dieses Überganges noch die Huminsäure-anhydride, die beim Erwärmen mit Alkalilaugen in Lösung gehen und die Humin-ketone, die erst beim Schmelzen mit Alkalien löslich werden.

Um den Verlauf des Überganges der ammoniaklöslichen Huminsäuren in die vollständig alkaliunlöslichen Huminstoffe zu verfolgen, haben wir in den Inkohlungsprodukten weiterhin die Menge der Huminsäuren und der Huminsäureanhydride bestimmt und im Gegensatz zu Tropsch[8]) ziemlich erhebliche Mengen alkalilöslicher Produkte gefunden (vgl. Tab. 11).

Die Bestimmung der ammoniaklöslichen Huminsäuren erfolgte durch 1 stündiges Schütteln der Produkte mit 10-proc. Ammoniak,

---

[1]) Brennstoffchemie 4, 161 (1923).

[2]) B. 54, 542 (1921).

[3]) Z. Ang. 32, 114 (1919); Chemikerzeitung 44, 44 (1920); B. 54, 542 (1921); vgl. ferner B. 58, 869 (1925).

[4]) a. a. O. [5]) a. a. O. [6]) Diss. Freiburg 1909.

[7]) Z. Ang. 34, 347 (1921). [8]) Brennstoffchemie 5, 289 (1924).

Digitized by Google

Filtrieren und Ausfällen der Huminsäuren mit verdünnter Salzsäure. Die Huminsäureanhydride wurden dann in diesen mit Ammoniak extrahierten Produkten nachfolgend durch 1 stündiges Behandeln mit 10-proc. Natronlauge auf dem Wasserbad unter Ausschluß von Luftsauerstoff bestimmt, um eine sekundäre Bildung von Huminsäuren zu vermeiden. Bei dem bei 225° erhaltenen Reaktionsprodukt geschah die Bestimmung der Huminsäureanhydride nach vorhergehender Extraktion der Cellulosebestandteile mit Kupferoxydammoniak. Der Wert für die ammoniaklöslichen Huminsäuren ist durch Umrechnung auf cellulosefreies Material ermittelt worden.

Tabelle 11.

Zusammenstellung der in den Inkohlungsprodukten vorhandenen in Alkalien löslichen Huminsäuren.

Versuchstemp. °C	Huminsäuren %	Huminsäure-anhydride %	Gesamtmenge der alkalilösl. Huminsäure %
225	16,1	9,1	25,2
250	9,8	4,9	14,7
275	4,4	4,1	8,5
300	3,3	3,9	7,2
325	3,1	2,8	5,9
350	1,0	3,1	4,1

Die Menge der ammoniaklöslichen Huminsäuren zeigt, wie zu erwarten war, mit steigender Inkohlungstemperatur eine sehr starke Abnahme. Auch die Huminsäureanhydride nehmen, allerdings in geringerem Maße, ab. Eigentlich müßte man durch die Umwandlung der ammoniaklöslichen Huminsäuren in die Huminsäureanhydride eine Zunahme der letzteren erwarten. Diese tritt aber nicht ein, weil andererseits die Huminsäureanhydride gleichzeitig in alkaliunlösliche Huminstoffe übergehen.

Bindende Schlüsse über die Theorie der Kohleentstehung können aus diesen Ergebnissen erst nach einer näheren, vergleichenden Untersuchung dieser Cellulose-Huminsäuren mit den natürlichen Produkten erfolgen. Doch scheint uns eine Beteiligung der Cellulose an der Kohleentstehung neben dem Lignin sehr wahrscheinlich zu sein. Wir sind mit diesen Versuchen zurzeit beschäftigt.

Digitized by Google

Burian[1]) nimmt auf Grund seiner Versuche eine Identität dieser Cellulosehuminsäuren mit den natürlichen Produkten an. Diese Annahme sucht Eller[2]) zu widerlegen. Eller[3]) lehnt auch auf Grund seiner Untersuchungen eine Identität der aus Zucker und Kohlehydraten durch Erhitzen mit Säuren erhaltenen Huminsäuren mit den natürlichen Produkten ab.

[1]) Brennstoffchemie **6**, 52 (1925).
[2]) Brennstoffchemie **6**, 55 (1925).
[3]) A. **431**, 133 (1923).

(Geschlossen den 21. April 1928.)

Digitized by Google

[Mitteilungen aus dem Organisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule München.]

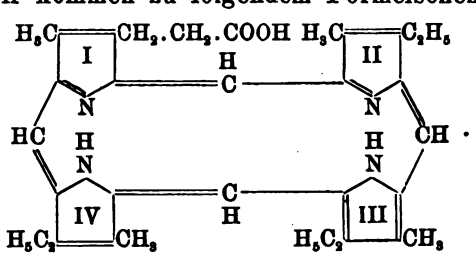
Synthese von Porphin-monocarbonsäuren und einigen ihrer Komplexsalze[1]);

von *H. Fischer*, *H. Grosselfinger* und *G. Stangler*.

Mit 1 Figur im Text.

(Eingelaufen am 2. März 1928.)

Willstätter und Pfannenstiel, sowie Willstätter und Fritzsche haben beim stufenweisen Abbau des Chlorophylls durch Alkalien zwei isomere Porphyrine mit einer Carboxylgruppe erhalten — das Phyllo- und Pyrroporphyrin.[2]) Aus beiden Porphyrinen erhielten sie beim energischen Abbau mit Natronkalk Ätioporphyrin, das als identisch mit Ätioporphyrin aus Blutfarbstoff angesehen wurde.[3]) Ätioporphyrin haben wir nun synthetisch gewonnen und seine Konstitution aufgeklärt. Es ist ein Tetramethyltetraäthylporphin. Hiernach kann man Pyrro- wie Phylloporphyrin als Monocarbonsäuren des Ätioporphyrins auffassen, d. h. im Ätioporphyrin muß dann ein Wasserstoffatom einer Äthylgruppe durch die Carboxylgruppe ersetzt sein und wir kommen zu folgendem Formelschema:



[1]) XIV. Mitteilung über Porphyrinsynthesen. XIII. A. 459, S. 33 (1927).

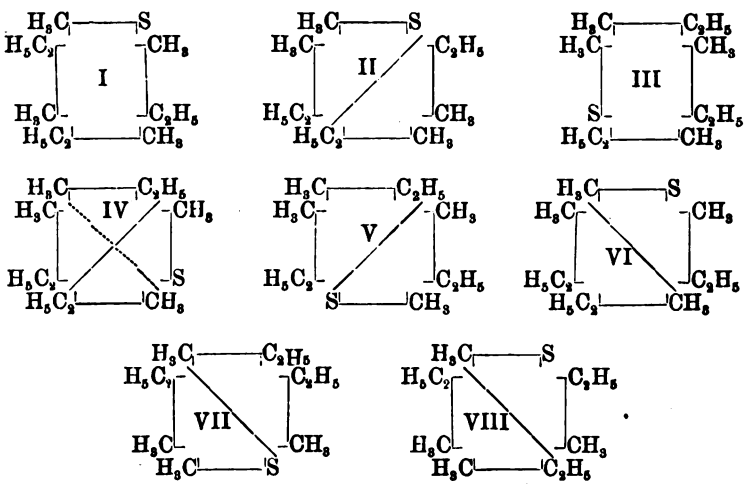
[2]) Untersuchungen über Chlorophyll. Verlag Springer 1913, S. 360.

[3]) Untersuchungen über Chlorophyll. Verlag Springer 1913, S. 34, 44, 392, 412.

Digitized by Google

In Übereinstimmung mit dieser Konstitutionsauffassung steht das Oxydationsergebnis von Willstätter und Asahina, die bei der Oxydation[1]) etwas über 1 Mol Methyläthylmaleinimid und etwas weniger wie 1 Mol Hämatinsäure erhielten. Nach der Formel sollten 3 Mol Imid entstehen, jedoch entstehen bei der Oxydation des Mesoporphyrins, das sicher zwei „basische Pyrrolkerne" enthält, auch nur 1 Mol Methyläthylmaleinimid. In Voraussetzung der Richtigkeit der Identität des Ätioporphyrins aus Chlorophyll und einem der unsrigen war obiges Formelschema das wahrscheinlichste und wir gingen die Synthese der Monocarbonsäuren an.

Wie schon früher auseinandergesetzt, können von solchen Monocarbonsäuren 8 Isomere theoretisch abgeleitet werden und zwar folgende[2]) (S = Propionsäurerest):

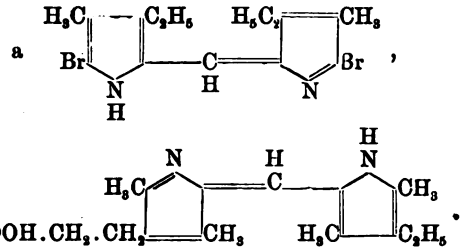


Für die Synthese derartiger Monocarbonsäuren mußte die Methode[3]) der Umsetzung von einem in zwei α-Stellungen bromierten Methen einerseits und einem in α-Stellung dimethylierten Methen geeignet sein. Beim Erhitzen solcher

[1]) Untersuchungen über Chlorophyll. Verlag Springer 1913, S. 375.
[2]) H. Fischer u. Stangler, A. 459, S. 62 (1927).
[3]) H. Fischer, Halbig u. Walach, A. 452, S. 270 (1927).

Digitized by Google

Methene mit Eisessig–Bromwasserstoff oder bedeutend besser mit Bernsteinsäure entsteht in guter Ausbeute das entsprechende Porphyrin. Wir synthetisierten so zunächst das 1,4,6,7-Tetramethyl-2,3,8-triäthyl-5-propionsäureporphin (VII), und zwar gibt der durch Formel VII gerade durchgezogene Strich schematisch die Synthese wieder. Als Ausgangsmaterial dienten demgemäß die beiden Methene a und b:



Methen a wurde wie früher angegeben gewonnen.[1]) Für Methen b wurde die Darstellungsmethode verbessert dadurch, daß wir nicht wie früher[2]) Kryptopyrrolaldehyd und Kryptopyrrolcarbonsäure ohne Lösungsmittel mit Salzsäure kondensierten, sondern nunmehr mit Alkohol als Lösungsmittel arbeiten. Statt Chlorwasserstoff verwenden wir meist Bromwasserstoff. Zur Überführung in Porphyrin haben wir dann die Methene mit Eisessig–Bromwasserstoff auf 165—170° erhitzt. Als Nebenprodukt wurde Ätioporphyrin durch Krystallisation und Analyse festgestellt. Das Ätioporphyrin entsteht aus Methen b durch Zerfall, denn Methen a gab in Bestätigung früherer Resultate bei diesem Verfahren kein Porphyrin, während aus b ein Porphyringemisch entstand, das in einen basischen und sauren Anteil zerlegbar war. Die Ausbeute mit Eisessig-Bromwasserstoff ist schlecht und wir versuchten deshalb durch Kondensation mit Hilfe von Pyridin eine bessere Ausbeute zu erzielen, jedoch wurden so lediglich basische Porphyrine in geringer Menge erhalten. Erst mit Hilfe

[1]) H. Fischer u. P. Halbig, A. 447, S. 125 (1926).

[2]) H. Fischer u. M. Schubert, B. 57, 615 (1924), bzw. B. 56, 692 (1923).

Digitized by Google

der Bernsteinsäureschmelze erhielten wir auch hier befriedigende Ergebnisse, und zwar wandten wir wieder den Kunstgriff der Bromierung des in beiden α-Stellungen methylierten Methens an. Im vorliegenden Fall und, wie gleich vorweg genommen bei allen späteren Synthesen, wurde b durch kurze energische Behandlung mit Brom in beiden α-ständigen Methylgruppen bromiert und dann die Schmelze durchgeführt. So steigt die Ausbeute bis auf 35 Proc., bei manchen Porphyrinen bis auf 50 Proc. und die Bernsteinsäureschmelze hat den weiteren Vorteil, daß keine Spaltung der Methene eintritt, in diesem Fall also kein Ätioporphyrin isolierbar ist. Auch sind die Porphyrine zumeist halogenfrei. Wir isolierten das Porphyrin über sein schwer lösliches Natriumsalz. Das freie Porphyrin krystallisiert aus Pyridin schön; Chlorhydrat, Ester, Kupfersalz, Eisensalz, Phyllin krystallisieren gleichfalls gut. Beim Phyllin ergab die Analyse zu hohe Kohlenstoffwerte, wahrscheinlich bedingt durch partielle Bildung des tertiären Alkohols. Nähere Ausführungen S. 227. Daß hier jedoch im wesentlichen nur Phyllinbildung eintrat, ist bedingt dadurch, daß wir mit der fertigen Grignardlösung arbeiteten. In den Eigenschaften war nun zwischen der synthetisch gewonnenen Monocarbonsäure VII und Phyllo- und Pyrroporphyrin in der Tat eine überraschende Ähnlichkeit vorhanden, wie aus folgender Tabelle hervorgeht. Die Angaben über Phylloporphyrin und Pyrroporphyrin sind den Willstätterschen Arbeiten entnommen.

Nach diesen Konstatierungen hielten wir das neue Porphyrin für ein Isomeres der genannten Chlorophyll-porphyrine, denn an Identität war nicht zu denken, da der Mischschmelzpunkt mit den Estern eine erhebliche Depression gab. Auffallend war zwar eine Abweichung im spektroskopischen Befund, der aber durch Isomerie bedingt sein konnte und wir haben deshalb weitere Monocarbonsäuren synthetisiert und zwar vorläufig II, IV, V, VI[1]) und VIII; über I und III, die noch fehlen, werden wir bald berichten.

[1]) Die näheren Angaben über VI, dessen Methylester bei 246° ziemlich scharf schmilzt, erfolgen bald.

Digitized by Google

	Phylloporphyrin	synth. Porphyr. VII	Pyrroporphyrin
Krystallisation	gerade dunkelrote Prismen; bordeauxf. Pulver; blaustichig	spindelförmige, dunkelrotbr. Krystalle, bordeauxf. Pulver; blaustichig	zugespitzte rote Prismen, bordeauxf. Pulver; braunstichig
Löslichkeit in Chloroform	kalt nicht, beim Kochen ziemlich leicht löslich	leicht löslich	etwas leichter löslich wie Phylloporphyrin
Lösung in Eisessig	ziemlich leicht lösl., dunkelviolette Farbe mit stark violettem Tingieren	ziemlich leicht löslich; blaustichigrote Lösung	schwer löslich; nur wenig blaustichig
Fluorescenz in Äther	sehr schwach	deutlich	deutlich
Salzsäurezahl	$^3/_4$	$2^1/_2$	$1^1/_2$
Chlorhydrat	leicht löslich in HCl	fällt aus 18—20-proc. HCl großenteils aus	fällt quantitativ aus 12—20-proc. HCl
Ausschüttelbarkeit aus 25-proc. HCl	leicht	leicht	leicht
Salzsäurelös. mit steigend. Konzentrat.	blauviol.-rotviolett; braunstichigrot mit grünlich. Tingieren	blauviolett-braunstichig rot mit grünlichem Tingieren	rot mit wenig Blaustichblau, rot u. blaues Ting.
Ausfärbung auf Seide	bronzefarbig, in der Aufsicht grünlich bronzefarbig und kupfrigrot	bronzefarbig	kupfrigrot
Verhalten gegen Alkali	reagieren noch mit sehr verd. Alkalien quantitativ unter Bildung von in H_2O und Alkalien unlöslichen Salzen, die durch H_2O hydrolytisch gespalten werden		
Kupfersalz	rote Prismen	hellrote Prismen	hellrote Prismen
Schmelzp. des Esters	234°[1])	213°	241°[1])
Phyllinester	rhombenf. Täfelchen von 6-proc. HCl nur langsam von 15-proc. vollständig zersetzt	rhombenf. Täfelchen von 6-proc. HCl nur langsam von 15-proc. sofort vollst. zers.	kryst. schwer
Häminester	braune glitzernde Rhomben; leicht lösl. in Chloroform; gibt leicht Hämochromogenspektrum	blauglitzernde braun durchschein. leicht lösl., gibt leicht Hämochromogenspektrum	—

[1]) Befunde der Herren Treibs und Wiedemann.

Digitized by Google

1, 4, 5, 8-Tetramethyl-3, 6, 7-triäthyl-2-propionsäure-methylester-porphin (II) erhielten wir durch Vereinigung von (2-Brommethyl-3-äthyl-4-methylpyrryl)-(2-brommethyl-4-methyl-3-propionsäure-pyrrolenyl)-methenbromhydrat mit Bis-(2-Brom-3-äthyl-4-methylpyrryl)-methenbromhydrat in der Bernsteinsäureschmelze bei 200°. Die Formel der beiden Methene ist leicht aus dem Formelschema II abzulesen; das in α-Stellung doppelt methylbromierte Methen entspricht dem Typ der linken Hälfte von II links von der gezogenen Trennungslinie; rechts ist die Formel des in beiden Kern-α-Stellungen gebromten Methens zu erkennen. Der Ester des Porphyrins krystallisiert gut und schmilzt bei 263°.

1,3,5,8-Tetramethyl-2,6,7-triäthyl-4-propionsäure-methylester-porphin (IV) haben wir auf zwei Wegen synthetisiert; zunächst entsprechend der geraden Linie aus dem zweifach gebromten Methen aus dem bromierten carbäthoxylierten Hämopyrrol, und dem in den α-ständigen Methylgruppen bromierten Methen aus Kryptopyrrolaldehyd und Hämopyrrolcarbonsäureester. Letzteres Methen mußte neu synthetisiert werden; es ist leicht erhältlich durch Einwirkung von Methylalkohol–Bromwasserstoff auf die genannten Komponenten. Die Gewinnung des in den Methylgruppen bromierten Methens hieraus machte größere Schwierigkeiten, aber auch hier gelang die Krystallisation. In der üblichen Weise wurden dann die beiden erwähnten Methene der Bernsteinsäureschmelze unterworfen, die Bernsteinsäure mit Natronlauge herausgelöst und das Porphyrin mit Eisessig–Salzsäure aus dem Rückstand als Chlorhydrat gewonnen. Hieraus erhält man leicht den Methylester vom Schmelzpunkt 207—208°, der durch das komplexe Eisensalz vom Schmelzp. 263° weiter charakterisiert wurde.

Wie die gestrichelte Linie (auf S. 222 bei IV) erkennen läßt, läßt sich IV auch synthetisieren aus dem zweifach gebromten Methen aus dem methylbromierten Kryptocarbäthoxypyrrol und dem in beiden α-ständigen Methylgruppen bromierten Methen aus Hämopyrrolaldehyd und Kryptopyrrolcarbonsäure. In üblicher Weise wurde die

Digitized by Google

Verschmelzung der Methene und hieraus die Gewinnung des Esters vorgenommen. Er schmolz bei 220° (korr.) und gab mit dem vorhin erwähnten keine Schmelzpunktsdepression. Woher der Unterschied von 13° zwischen den beiden Estern herrührt, können wir nicht erklären. Obige Synthese wurde im ganzen dreimal durchgeführt und immer, auch bei achtmaligem Umkrystallisieren, der Schmelzpunkt von 207—208° erhalten; vielleicht handelt es sich deshalb um zwei isomere Produkte.

Wie schon früher hervorgehoben, besteht ja für jedes Porphyrin die Möglichkeit von zwei Isomeren, je nachdem die beiden sauren Pyrrolkerne wie in der Formel auf S. 221 benachbart oder einander gegenüber stehen. Ob der Ester vom Schmelzp. 207—208° auf dem Umweg über die Leukoverbindung, bei der diese Isomeriemöglichkeit nicht mehr in Frage kommt, in den Ester von 220° überführbar ist, soll gelegentlich untersucht werden.

Aus dem Methylester versuchten wir das Phyllin zu bereiten, das durch Umsetzung der ätherischen Lösung des Methylesters mit einem beträchtlichen Überschuß von Jodmethyl und Magnesium bereitet wurde, also abweichend von der üblichen Darstellung, die mit Hilfe von fertiger Grignardverbindung erfolgt. Magnesium trat auch komplex ein, das Komplexsalz krystallisiert schön und schmilzt bei 200°. Die Elementaranalyse spricht dafür, daß außer dem komplex eingetretenen Magnesium noch die Estergruppe mit der Grignardverbindung nach Willstätter in der Kälte unter Bildung des tertiären Alkohols reagiert hat. Diese Anschauung wird weiter bestätigt durch das verschiedene Verhalten des Phyllins und des Esters bei der Hydrolyse mit Salzsäure; während der Ester glatt hydrolysiert wird zur freien Säure IV, tritt beim Phyllin nur Abspaltung des Magnesiums ein, wie der spektroskopische Befund beweist, aber keine freie Säure. Das Produkt ist basisch und bildet ein schön krystallisiertes Chlorhydrat. Spektroskopisch haben wir bis jetzt keinen Unterschied gegenüber der freien Säure gefunden. Auch Dicarbonsäuren scheinen in analoger Weise zu reagieren und wir werden

Digitized by Google

versuchen, mit Hilfe dieser Reaktion die entsprechenden Tetramethyl-diäthyl-di-iso-oxyvalerylporphine auf analytischem Wege darzustellen und sie mit den entsprechenden synthetischen Porphyrinen zu vergleichen. Der Weg ist sehr verlockend, weil bei dieser milden Reaktion wohl kaum Umlagerungen wie bei der brutalen Decarboxylierung zu befürchten sind. Willstätter hat übrigens in der Chlorophyllreihe bei Verwendung eines Überschusses von Grignardverbindung bei Phytorhodinen anscheinend auch Alkylanlagerung beobachtet.[1]) Er schreibt:

„Homologe Grignardsche Verbindungen führen zu verschiedenen Endprodukten; die Basizität und Farbe des Reaktionsproduktes wechselt mit dem Alkyl der Grignardschen Verbindung, die sich an ein Carbonyl anlagert."

Wir schritten dann weiter zur Synthese von *1,3,5,8-Tetramethyl-2,4,7-triäthyl-porphin-6-propionsäure* (V). Dieses mußte zugänglich sein aus dem zweifach gebromten Methen des methylbromierten carbäthoxylierten Hämopyrrols einerseits und dem Methen aus Hämopyrrolaldehyd und Kryptopyrrolcarbonsäure andererseits, das zur Erhöhung der Ausbeute in beiden α-ständigen Methylgruppen bromiert wurde. Das Methen bildet sich glatt, auch die Bromierung gelang gut. Die Analysen stimmen in Anbetracht des hohen Bromgehaltes befriedigend überein. Durch Verschmelzen der beiden Methene mit Bernsteinsäure bildet sich die Monocarbonsäure V, die in der üblichen Weise auf Ester verarbeitet wurde, der bei 238° (korr.) schmilzt. Mit Phylloporphyrin- und Pyrroporphyrin-ester beobachteten wir eine starke Depression. Zur weiteren Charakterisierung wurde der Ester der Monocarbonsäure in die komplexe Eisenverbindung übergeführt, die gut krystallisiert und bei 258° schmilzt.

Endlich berichten wir noch über die Synthese von *1,4,6,7-Tetramethyl-3,5,8-triäthyl-2-propionsäure-methylester-porphin.* (VIII.) Zur Synthese dieser Monocarbonsäure dienten wieder das eben erwähnte zweifach gebromte Methen aus dem

[1]) Willstätter u. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll. Jul. Springer, Berlin 1913, S. 332.

Digitized by Google

methylbromierten carbäthoxylierten Hämopyrrol und das Methen aus Hämopyrrolaldehyd und Hämopyrrolcarbonsäure. Die Darstellung des zuletzt genannten Methens gelang ohne weitere Schwierigkeiten durch Bromwasserstoffkondensation von äquimolekularen Mengen Hämopyrrolaldehyd mit Hämopyrrolcarbonsäure-methylester in methylalkoholischer Lösung. Das Methen krystallisiert gut, dagegen machte die Bromierung in α-Stellung größere Schwierigkeiten. Schließlich gelang es doch, das bromierte Methen, wenn auch in schlechter Ausbeute, gut krystallisiert zu erhalten. Die Schmelze (das Reaktionsschema läßt sich aus Formel VIII entsprechend der geraden Linie leicht ablesen) führte dann nach entsprechender Bearbeitung zu einem Porphyrinester vom Schmelzp. 214°, der ein gut krystallisierendes Hämin vom Schmelzp. 254° gibt.

In allen Eigenschaften nun stimmten diese Porphyrine weitgehend überein, alle geben schwer lösliche Natrium- und Ammoniumsalze genau so wie die beiden einbasischen Chlorophyllporphyrine. Aus 25-proc. HCl lassen sich die freien Porphyrine mit Chloroform ausschütteln und aus der Chloroformlösung können die Chlorhydrate nur durch konz. Salzsäure ausgeschüttelt werden. Nach Willstätter[1]) enthält das Pyrroporphyrinchlorhydrat 2 Mol Chlorwasserstoff, während das durch Ausschütteln der Lösung in HCl mit Chloroform gewonnene 3 Mol Chlorwasserstoff besitzt. Ob hier ähnliche Unterschiede bestehen, ist noch nicht untersucht, aber die Übereinstimmung der synthetischen Porphyrine und der genannten Chlorophyllporphyrine ist außerordentlich groß. So ziehen sie auch sämtlich aus verdünnt salzsaurer Lösung auf Seide auf. Gefärbte Seide zeigt bemerkenswerterweise, im Spektroskop untersucht, *neutrales* Porphyrinspektrum, reagiert also unter Salzbildung und leuchtet im ultravioletten Licht in prachtvoll roter Fluorescenzfarbe.

Wie schon oben erwähnt, wich das spektroskopische Bild der Monocarbonsäure VII von Pyrro- und Phyllo-

[1]) Biochem. Handlexikon VI, 13 (1911).

Digitized by Google

porphyrin ab und wir haben natürlich nun sämtliche Porphyrine untereinander spektroskopisch genau verglichen. Nach den bisherigen Erfahrungen war es wahrscheinlich, daß alle spektroskopisch übereinstimmen würden, nachdem auch bei den Mesoporphyrinen nach der bisherigen Untersuchung Übereinstimmung besteht und ebenso bei den Koproporphyrinen. Die Asymmetrie hier im Molekül hätte aber wohl möglicherweise eine Abweichung bedingen können; dies war nicht der Fall. Wir haben die Ester in Chloroform untereinander verglichen und mit dem Ätioporphyrin übereinstimmend gefunden. Die freien Säuren stimmten, in 25-proc. Salzsäure gemessen, mit Ätioporphyrin und untereinander überein.

I. 592,5; III. 590,1.

Auch die freien Porphyrine in Äther waren identisch, ebenso mit Ätioporphyrin. Die Mittelwerte der Hauptstreifen sind folgende:

I. 623,1; II. 568,1; III. 525,0; IV. 494,3.

Die Eisensalze der Methylester waren wieder identisch auch mit Ätiohämin. In Chloroform ergab sich folgendes Bild:

I. etwa 639,5; II. diffuse Beschattung in Gelbgrün; III. scharfer Streifen in Grün mit 2 Maxima bei 555 und 546; IV. diffuse Beschattung vom Ende des Grün gegen Blau bei etwa 500. Scharfe Endabsorption bei 435. Hämochromogenspektrum:

Monocarbonsäurecester	II	1. 547,5	2. unscharf 514
„	V	547	—
„	VIII	547,2	514,1
„	IV	547	514.

Die Spektren sind untereinander und mit dem Hämochromogen des Ätiohämins identisch.

Wir haben nun die ätherische Lösung der Monocarbonsäuren über die des Phylloporphyrins in Äther projiziert und hiernach kann es keinem Zweifel unterliegen, daß im Phylloporphyrin zwei verschiedene Porphyrine vorliegen, insbesondere gehört Band I zweifellos einem fremdartigen Porphyrin an. Das spektroskopische Bild ist äußerst ähnlich dem eines Gemisches von Proto- und Kopro-

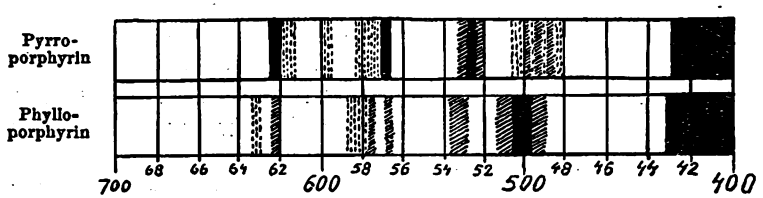
Digitized by Google

porphyrin. Zur näheren Erläuterung geben wir hier die Werte Willstätters für Phylloporphyrin wieder[1]):

0,1 g Phylloporphyrin in 5 Liter Äther:

Schicht in mm	20	200
Band I	633 . . . 630	633,5—629,5
„ II	624—620,5	624—620
„ III	—	606 . . . 602
„ IV	587 . . . 577—574	597,5 . . . 589,5—572 . . . 569
„ V	568,5 . . . 565,5	569—565
„ VI	538 . . . 528	543,5—536—528 . . . 523,6
„ VII	513—505 505—496 . . . 489	517—484 . . . 481,5
Endabsorpt.	430,5	443,5

Noch besser läßt sich das Doppelspektrum des Phylloporphyrins an Hand der von Willstätter gegebenen Abbildung konstatieren, die wir hier wiedergeben.[2]) Daß tat-



sächlich das Phylloporphyrin mit diesem spektroskopischen Befund ein Gemisch ist, haben die Herren Treibs und Wiedemann bewiesen, denen die Trennung in zwei Porphyrine gelungen ist. Auch Pyrroporphyrin zeigt ein Band von 652—648, das unseren Monocarbonsäuren fehlt und bei der Projektion der Spektren übereinander ergaben sich auch Abweichungen. Wir halten es demnach für nicht sehr wahrscheinlich, daß Phyllo- und Pyrroporphyrin entsprechend der eingangs aufgestellten Konstitutionsformel aufgebaut sind, aber nahe verwandtschaftliche Beziehungen

[1]) Willstätter u. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, Verlag Julius Springer. Berlin 1913, S. 368.

[2]) Willstätter u. Stoll, Untersuchungen über Chlorophyll, Verlag Julius Springer. Berlin 1913, S. 364.

Digitized by Google

müssen bestehen, sonst könnte nicht die überaus große Ähnlichkeit vorhanden sein. Wir vermuten, daß beide Porphyrine niedere Homologe sind, wofür ja auch die Analysen Willstätters sprechen.

Chlorophyll–Ätioporphyrin kann freilich dann nicht identisch mit unserem Ätioporphyrin aus Blutfarbstoff sein; dafür sprechen auch die in Willstätters Chlorophyllbuch S. 398 wiedergegebenen Absorptionsspektren von Ätiophyllin und Ätioporphyrin, die mehr Streifen zeigen als unsere synthetischen Ätioporphyrine und Ätioporphyrin aus Mesoporphyrin. In einer der nächsten Abhandlungen werden wir diese Verhältnisse weiter diskutieren.

Wie oben erwähnt, ziehen alle Monocarbonsäuren aus saurer Lösung auf Seide auf und färben diese schön an. Es lag nahe, das normale Harnporphyrin mit Hilfe dieser Methode nachzuweisen. Wir säuerten Harn mit Salzsäure an, gaben etwas Seide hinein und ließen über Nacht stehen. In der Tat färbt sich die Seide ganz ähnlich wie durch die Porphyrine an und es war im ultravioletten Licht deutliche Fluorescenz zu beobachten. Ob sich die Methode allgemein für den Porphyrinnachweis im Harn eignet, eventuell auch für die quantitative Bestimmung, muß noch näher untersucht werden.

Der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft sind wir für die uns zur Durchführung der Porphyrinarbeiten zur Verfügung gestellten Mittel zu Dank verpflichtet. Ebenso sprechen wir den Direktionen der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, Werk Höchst und Leverkusen, für die Bereitstellung wertvoller Ausgangsmaterialien unseren verbindlichsten Dank aus.

Versuche.

1,4,6,7-Tetramethyl-2,3,8-triäthyl-5-propionsäureporphin (VII).

Methen I wurde nach der Vorschrift von H. Fischer u. Halbig[1]) dargestellt, nur wurde statt mit 2 Mol mit 3 Mol Brom die Bromierung der Methandicarbonsäure durchgeführt, was eine Erhöhung der Ausbeute zur Folge hat.

[1]) A. 447, S. 125 (1926).

Digitized by Google

Darstellung von Methen II. Äquimolekulare Mengen von Kryptopyrrolaldehyd und Kryptopyrrolcarbonsäure werden mit Alkohol–Chlorwasserstoff in der Kälte kondensiert. Die Lösung färbt sich dunkelrot und nach Reiben krystallisiert das Methenchlorhydrat aus. Umkrystallisiert wird aus Chloroform–Petroläther. Schmelzp. 215°, wie früher gefunden.[1])

Die ersten Versuche der Synthese des Porphyrins wurden nach der Eisessig–Bromwasserstoffmethode[2]) angestellt und deshalb mußten zunächst Methen I und Methen II auf Porphyrinbildung durch Erhitzen mit Eisessig–Bromwasserstoff untersucht werden. Es ergab sich, daß Methen I kein Porphyrin gab, Methen II eine geringfügige Menge.[3]) Durch Erhitzen der beiden Methene mit Eisessig–Bromwasserstoff in äquimolekularer Menge wurde das Porphyrin als Ester in krystallisiertem Zustand erhalten. Als Nebenprodukt entstand Ätioporphyrin. Die Ausbeute an Monocarbonsäureester war nach diesem Verfahren 11 Proc. und der Ester nicht völlig rein; er schmolz bei 207°.

Versucht wurde dann weiter die Kondensation mit Hilfe von Pyridin, wobei wenig Ätioporphyrin entstand. In guter Ausbeute entstand das Porphyrin erst bei Verwendung der Bernsteinsäureschmelze und es wurde noch der Kunstgriff der Aufbromierung[4]) des in den α-Stellungen Methylgruppen tragenden Methens (II) angewandt. Die Bernsteinsäureschmelze hat auch noch den weiteren Vorteil, daß die Komponenten für sich allein verschmolzen kein Porphyrin geben. Auch sind die Porphyrine, die so gewonnen werden, in der Regel halogenfrei.

Bromierung von Methen II. Die Vorschrift für die Gewinnung des bromierten Methens II, für das als Ausgangsmaterial zweckmäßig das bromwasserstoffsaure Salz verwandt wird, erfolgt demnächst in einer Mitteilung mit Herrn Platz.

Porphyrinschmelze. 0,5 g äquimolekulare Mengen der

[1]) B. 46, S. 692 (1913). [2]) A. 452, 270 (1927).

[3]) Nähere Angaben hierüber in der Dissertation H. Grosselfinger, Technische Hochschule München 1927.

[4]) A. 459, 53 (1927).

Digitized by Google

beiden Methene, zusammen 1 g, wurden mit 2—2½ g Bernsteinsäure innig verrieben und bei 180—200° im Ölbad erhitzt, bis keine Bromwasserstoffdämpfe mehr entweichen, was nach etwa 15 Minuten der Fall ist. Nach dem Abkühlen wird die Schmelze in Wasser gelöst und abfiltriert. Den Rückstand löst man in heißem Eisessig, gibt verdünnte Salzsäure hinzu und erwärmt kurze Zeit. Nun filtriert man ab und vereinigt das Filtrat mit dem Ester. Das Verfahren wird so oft (in der Regel dreimal) wiederholt, bis kein Porphyrin mehr in den Salzsäureauszug geht. Aus den Filtraten wird das Porphyrin mit Natronlauge ausgeflockt und abgesaugt. Das getrocknete Produkt wird mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff verestert und in der üblichen Art aufgearbeitet. Die Ausbeute betrug bei diesem Verfahren 25 Proc. d. Th. Die Ausbeute dieser Monocarbonsäure läßt sich nach Versuchen von Herrn Helberger beträchtlich erhöhen, wenn man Bromwasserstoffsäure zusetzt. Dem entspricht folgende Vorschrift:

3,5 g Methengemisch werden mit 7 g Bernsteinsäure fein gepulvert und mit 15 ccm konz. Bromwasserstoffsäure unter Rückflußkühlung im Ölbad vorsichtig erhitzt. Bei 120° tritt energische Bromwasserstoffentwicklung ein, so daß der Kolben zeitweise aus dem Ölbad herausgehoben werden muß. Nach kurzer Zeit mäßigt sich die Reaktion und man erhitzt nun 5 Minuten zum gelinden Sieden. Die Aufarbeitung ist wie eben angegeben, die Ausbeute erreicht 35 Proc. d. Th., in dem eben beschriebenen Versuch 0,65 g reinen krystallisierten Ester. Der Ester schmilzt bei 216° (korr.). Der Ester krystallisiert in blauschwarz glänzenden, braunrot durchscheinenden großen Prismen, die manchmal an der schmalen Kante unregelmäßig begrenzt sind; in Chloroform–Pyridin sehr leicht, Äther etwas schwerer, Methylalkohol in der Kälte nahezu unlöslich, heiß ziemlich löslich.

4,235 mg Subst.: 11,725 mg CO_2, 2,850 mg H_2O. — 3,971 mg Subst.: ohne K. 1,538 mg AgJ, mit K. 1,658 mg AgJ.

$C_{34}H_{40}N_4O_2$	Ber.	C 76,11	H 7,46	OCH_3 6,15
	Gef.	„ 75,51	„ 7,53	„ 5,52, 5,12.

Digitized by Google

Das Hämin des Esters (VII) wurde nach der im Laboratorium allgemein angewandten Methode dargestellt. Die Eisessiglösung des Esters wurde mit einer Lösung von Ferroacetat in Eisessig bei Anwesenheit von etwas Natriumchlorid kurz, ungefähr 5 Minuten, gekocht. Noch warm begann bereits die Krystallisation des Eisenkomplexsalzes und wurde beim Erkalten und einigem Stehen vollständig. Die ursprünglich blaustichig-rote Lösung färbte sich schon nach kurzem nach Rotstichig-braun um. Es krystallisierte in blauschwarz glitzernden, braun durchscheinenden Rhomben. In Eisessig schwer, in Chloroform leicht löslich. Zur Analyse wurde aus Chloroform–Eisessig umkrystallisiert und bei 50° über P_2O_5 zur Konstanz getrocknet. Das so erhaltene Präparat enthält noch 1 Mol Krystall–Eisessig, wie die Analyse beweist.

5,184 mg Subst.: 11,880 mg CO_2, 2,850 mg H_2O, 0,625 mg Fe_2O_3.

$C_{34}H_{40}O_2N_4FeCl + CH_3.COOH$.

Ber.	C 62,88	H 6,40	Fe 8,15
Gef.	„ 62,50	„ 6,15	„ 8,43.

Bei 110° getrocknet, verlor die Substanz 10 Proc. an Gewicht, entsprechend 1 Mol Eisessig, und die Analyse stimmte nunmehr auf das Komplexsalz.

4,618 mg Subst.: 10,950 mg CO_2, 2,545 mg H_2O, 0,590 mg Fe_2O_3.

$C_{34}H_{40}O_2N_4FeCl$	Ber.	C 65,04	H 6,37	Fe 8,89
	Gef.	„ 64,66	„ 6,17	„ 8,93.

Das Phyllin des Esters VII wurde in Anlehnung an das Verfahren von R. Willstätter und Forsen[1]) und von J. Zaleski[2]) auf folgende Weise dargestellt:

Zu 0,25 g Magnesiumspänen, die mit etwas absolutem Äther benetzt waren, wurde eine Lösung von 1,5 g Methyljodid in absolutem Äther zufließen lassen. Nach dem völligen Lösen des Magnesiums wurden 25 mg Porphyrinester, in absolutem Äther gelöst, zugegeben. Es trat sofort die schön rote, fluoreszierende Phyllinfarbe auf. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 1 Stunde unter Rückfluß und Feuchtigkeitsabschluß auf dem Wasserbad zum

[1]) A. **396**, 180 (1913). [2]) B. **46**, 1687 (1913).

Digitized by Google

Sieden erwärmt. Sodann wurde die Grignardverbindung durch vorsichtiges Zugeben von Alkohol und Ammoniumchlorid zersetzt. Zur Entfernung eventuell unveränderten Porphyrins wurde mit 2-proc. Salzsäure ausgeschüttelt und hierauf mit verdünntem Ammoniak und Wasser gewaschen. Die Ätherlösung wurde eingedunstet und das Phyllin aus Pyridin in blauviolett glänzenden, braun durchscheinenden Täfelchen erhalten. Es ist sehr leicht löslich in Äther und Chloroform, leicht löslich in Methylalkohol, Äthylalkohol und Pyridin, nicht löslich in Petroläther. Zur Analyse wurde aus Pyridin–Petroläther umkrystallisiert. 5-proc. und 7-proc. Salzsäure wirken auf die ätherische Lösung des Phyllins nur sehr langsam ein; von 10-proc. Salzsäure wird es schon merkbar, von 15-proc. sofort vollständig zerlegt. Zur Analyse wurde zunächst bei 50°, dann bei 110° konstant getrocknet.

4,641 mg Subst.: 12,465 mg CO_2, 3,245 mg H_2O, 0,354 mg MgO. — 4,485 mg Subst.: 12,120 mg CO_2, 2,965 mg H_2O, 0,320 mg MgO.

$C_{34}H_{40}O_5N_4Mg$.

Ber.	C 72,86	H 7,14	Mg 4,28
Gef.	„ 73,25, 73,70	„ 7,83, 7,89	„ 4,59 (50°), 4,30 (110°).

Die spektroskopischen Zahlen sind in Äther, 10 mm Schicht, 0,25 Spaltöffnung:

I. 586,8—573,0; II. 559,4 ... 553,5—529,8; Endabsorpt. 426,5.

Zum Vergleich führen wir die von Willstätter erhaltenen Zahlen für Phyllophyllin an:

0,1 g Phyllophyllin in 5 Liter Äther:

Schicht in mm	5	100	500
Band I	595 ... 592	596—591,5	
„ II	584,6—581	586—580 ... 572	602—525 ... 519
„ III	561...542...539	563—534 ... 529	
„ IV	—	514 ... 506	519—497
„ V	—	—	484,5 ... 475
Endabsorpt.	425	429,5	435

Unsere Werte sind ähnlich, unterscheiden sich aber prinzipiell von diesen dadurch, daß der Streifen I des Phyllophyllins fehlt.

Digitized by Google

Kupfersalz des Esters (VII). Das Kupfersalz des Esters wurde in der üblichen Weise durch Versetzen der heißen Lösung des Porphyrins in Eisessig mit einer heißen Kupferacetat-Eisessiglösung erhalten. Aus Eisessig krystallisiert es in schönen hellroten Nadeln. Die Analyse ergab:

2,692 mg Subst.: 6,710 mg CO_2, 1,705 mg H_2O, 0,375 mg CuO.

$C_{34}H_{40}O_2N_4Cu$.	Ber.	C 68,04	H 6,67	Cu 10,61
	Gef.	„ 67,98	„ 7,09	„ 11,13.

Freies Porphyrin (VII). Der Ester wurde mit wenig Pyridin angefeuchtet, auf dem Wasserbad mit konz. Kalilauge bis zum Verschwinden des Pyridingeruches erhitzt. Das ausgeflockte Kalisalz wurde dann in Salzsäure zur Lösung gebracht und nach der Willstätterschen Äthermethode fraktioniert. Aus Äther krystallisiert es in schönen, langen, asbestartigen Nadeln. Es ist in Chloroform, Pyridin und Eisessig leicht löslich, ziemlich schwer in Methylalkohol. Das Chlorhydrat krystallisiert aus 20-proc. HCl in langen, feinen, roten Prismen.

4,671 mg Subst.: 12,948 mg CO_2, 3,150 mg H_2O. — 3,866 mg Subst.: 0,374 ccm N (17°, 727 mm).

$C_{33}H_{36}N_4O_2$	Ber.	C 75,81	H 7,33	N 10,73
	Gef.	„ 75,55	„ 7,55	„ 10,89.

Kupfersalz des freien Porphyrins. Dasselbe wurde erhalten durch Versetzen der heißen Lösung des Porphyrins in Eisessig mit einer heißen Auflösung von Kupferacetat in Eisessig. Es krystallisierte rasch in hellroten Prismen, aus Pyridin in hellroten Nadeln vom Schmelzp. 280°.

4,401 mg Subst.: 10,885 mg CO_2, 2,520 mg H_2O, 0,591 mg CuO.

$C_{33}H_{36}O_2N_4Cu$	Ber.	C 67,62	H 6,49	Cu 10,86
	Gef.	„ 67,42	„ 6,41	„ 10,73.

Die bisher beschriebenen Versuche sind von Herrn Grosselfinger durchgeführt worden, die nun folgenden von Herrn Stangler mit Ausnahme der mit Helberger bezeichneten.

1,4,5,8-Tetramethyl-3,6,7-triäthylporphin-2-propionsäure-methylester (Monocarbonsäure II).

0,6 g (2-Brommethyl-3-äthyl-4-methylpyrryl)-(2-brommethyl-4-methyl-3-propionsäure-pyrrolenyl)-methenbrom-

Digitized by Google

hydrat[1]) werden mit 0,57 g Bis-(2-brom-3-äthyl-4-methyl-pyrryl)-methenbromhydrat und 5 g Bernsteinsäure 1 Stunde auf 200° erhitzt. Die Bernsteinsäure wurde mit NaOH entfernt und der Rückstand mit Eisessig–Salzsäure behandelt. Aus der salzsauren Lösung wurde das Porphyrin mit Natriumacetat gefällt und hierauf verestert. Ausbeute 150 mg = 20 Proc. d. Th. Aus Pyridin umkrystallisiert Nadeln vom Schmelzp. 263°.

4,834 mg Subst.: 13,555 mg CO_2, 3,285 mg H_2O. — 3,295 mg Subst.: 0,304 ccm N (18°, 723 mm).

$C_{34}H_{40}O_2N_4$	Ber.	C 76,07	H 7,52	N 10,44
	Gef.	„ 76,48	„ 7,61	„ 10,30.

Eisensalz. In Eisessiglösung mit Ferroacetat-Kochsalz erhalten. Schmelzpunkt über 270°.

4,750 mg Subst.: 11,350 mg CO_2, 2,690 mg H_2O, 0,608 mg Fe_2O_3. — 3,292 mg Subst.: 0,266 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{34}H_{38}O_2N_4FeCl$.

Ber.	C 65,21	H 6,12	N 8,95	Fe 8,93
Gef.	„ 65,17	„ 6,33	„ 8,99	„ 8,96.

1,3,5,8-Tetramethyl-2,6,7-triäthylporphin-4-propionsäure-methylester (Monocarbonsäure IV).

(2,4-Dimethyl-3-äthylpyrryl)-(2,3-dimethyl-4-propionsäure-methylesterpyrrolenyl)-methenbromhydrat. 0,18 g Hämopyrrolcarbonsäure-methylester und 0,15 g Kryptopyrrolaldehyd wurden in 2 ccm Methylalkohol gelöst und mit 0,5 ccm Bromwasserstoffsäure versetzt. Nach längerem Stehen beginnt das Methen zu krystallisieren, schneller erfolgt dies, wenn durch Zugabe von einigen Tropfen Wasser und Reiben mit dem Glasstab die Krystallisation eingeleitet wird. Die abgesaugten rötlichen Krystalle wurden mit Methylalkohol und Wasser ausgewaschen. Aus der Mutterlauge wird durch Fällen mit Wasser und Impfen noch etwas krystallisiertes Methen gewonnen. Ausbeute: 0,3 g. Aus Methylalkohol umkrystallisiert rote Prismen. Schmelzp. 180°.

4,718 mg Subst.: 10,020 mg CO_2, 2,870 mg H_2O. — 3,131 mg Subst.: 0,200 ccm N (19° 719 mm). — 4,462 mg Subst.: 2,176 mg AgBr.

[1]) H. Fischer u. K. Platz (unveröffentlicht).

Digitized by Google

	$C_{19}H_{27}O_2N_2Br$			
Ber.	C 57,70	H 6,89	N 7,09	Br 20,22
Gef.	„ 57,92	„ 6,82	„ 7,07	„ 20,75.

(2-Brommethyl-4-methyl-3-äthylpyrryl)-(2-brommethyl-3-methyl-4-propionsäuremethylester-pyrrolenyl)-methenbromhydrat. 0,39 g Methenbromhydrat werden in 20 ccm Eisessig gelöst und zu der warmen Lösung 0,32 g Brom hinzugegeben. Zur Vermeidung einer Verseifung der Estergruppe durch die bei der Reaktion entstehende Bromwasserstoff–Eisessiglösung unterblieb das Kochen und das Gemisch wurde lediglich eine Stunde sich selbst überlassen. Das bromierte Methen krystallisiert aus dieser Lösung erst nach tagelangem Stehen aus, weshalb es durch vorsichtigen Zusatz von Äther ausgefällt und durch kräftiges Reiben mit dem Glasstab zur Krystallisation gebracht wurde. Sind Impfkrystalle vorhanden, so kann das Methen ohne Schwierigkeit und durch Zusatz von Petroläther in guter Ausbeute ausgefällt werden. Ausbeute: 0,43 g.

Aus Eisessig–Äther umkrystallisiert, bildet das Methen dunkelrote prismatische Nadeln, die sich beim Erhitzen bei etwa 225° zersetzen.

4,380 mg Subst.: 6,760 mg CO_2, 1,880 mg H_2O. — 4,693 mg Subst.: 4,645 mg AgBr. — 3,048 mg Subst.: 0,136 ccm N (18°, 723 mm).

	$C_{19}H_{25}O_2N_2Br_3$			
Ber.	C 41,23	H 4,56	N 5,07	Br 43,36
Gef.	„ 42,10	„ 4,79	„ 4,98	„ 42,12.

Ester der Monocarbonsäure (IV).

0,27 g (2-Brommethyl-4-methyl-3-äthylpyrryl)-(2-brommethyl-3-methyl-4-propionsäuremethylester-pyrrolenyl)-methenbromhydrat und 0,24 g Bis-(2-brom-3-äthyl-4-methylpyrryl)-methenbromhydrat wurden mit 2 g Bernsteinsäure bei 200° eine Stunde lang verschmolzen. Die Bernsteinsäure wurde mit NaOH entfernt und das Porphyrin mit Eisessig und Salzsäure aus dem Rückstand als Chlorhydrat gewonnen. Mit Na-acetat wurde das freie Porphyrin erhalten, das in den Methylester übergeführt wurde. Aus Pyridin–Methyl-

Digitized by Google

alkohol Nadeln vom Schmelzp. 207—208°. Ausbeute: 90 mg = 30 Proc. d. Th.

5,070 mg Subst.: 14,150 mg CO_2, 3,355 mg H_2O. — 3,193 mg Subst.: 0,310 ccm N (20°, 720 mm).

$C_{34}H_{40}O_2N_4$	Ber.	C 76,07	H 7,52	N 10,44
	Gef.	„ 76,01	„ 7,41	„ 10,72.

Zweite Synthese von Monocarbonsäure (IV) (Helberger).

0,31 g des bei der Synthese der Monocarbonsäure V an erster Stelle beschriebenen zweifach gebromten Methens wurden mit Bis-(2-brom-3-methyl-4-äthyl-5-pyrryl)-methenbromhydrat[1]) unter Zusatz von 1,5 g Bernsteinsäure bei 180—200° verschmolzen und auf Ester aufgearbeitet. Ausbeute an Methylester 30 mg. Schmelzp. 220°. Mit dem oben beschriebenen Präparat keine Depression.

Eisensalz des Methylesters. Die Lösung des Methylesters in Eisessig wurde mit Ferroacetat-Kochsalzlösung versetzt und kurz aufgekocht. Dunkle glänzende Nadeln. Schmelzp. 268°.

4,371 mg Subst.: 10,500 mg CO_2, 2,480 mg H_2O, 0,544 mg Fe_2O_3. — 3,810 mg Subst.: 0,314 ccm N (21°, 726 mm).

$C_{34}H_{38}O_2N_4FeCl$	Ber.	C 65,21	H 6,12	N 8,95	Fe 8,93
	Gef.	„ 65,51	„ 6,35	„ 8,97	„ 8,71.

Phyllin des Methylesters (IV). 80 mg Methylester, 0,5 g Magnesium und 1 g Jodmethyl wurden mit 50 ccm absolutem Äther übergossen. Zunächst wurde mit kaltem Wasser gekühlt und dann zur Vervollständigung der Reaktion zwei Stunden auf dem Wasserbad gekocht. Nach dieser Zeit war das Spektrum des Esters vollkommen verschwunden und nur das Phyllinspektrum zu beobachten. Die überschüssige Grignard-Lösung wurde mit Ammoniumchlorid zersetzt, das Phyllin ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Ammoniumchloridlösung und Wasser gut ausgeschüttelt. Der Äther wurde im Vakuum stark eingeengt und nach Zusatz von etwas Methylalkohol krystallisierte das Phyllin aus. Umkrystallisiert aus Methylalkohol Schmelzp. 200°. Zur Analyse wurde zuerst bei 120°, dann bei 150° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Von 120—150° trat keine Abnahme mehr ein.

4,613 mg Subst.: 12,720 mg CO_2, 3,190 mg H_2O, 0,336 mg MgO. — 3,588 mg Subst.: 0,319 ccm N (23°, 724 mm).

$C_{35}H_{42}N_4OMg$	Ber.	C 75,19	H 7,58	Mg 4,36	N 10,03
	Gef.	„ 75,20	„ 7,74	„ 4,38	„ 9,77.

[1]) A. 452, S. 283 (1927).

Digitized by Google

1,3,5,8-Tetramethyl-2,4,7-triäthylporphin-6-propionsäuremethylester (entspr. *Monocarbonsäure* V).

(2,4-Dimethyl-3-propionsäurepyrryl)-(2,3-dimethyl-4-äthylpyrrolenyl)-methenbromhydrat. 0,5 g Kryptopyrrolcarbonsäure und 0,45 g Hämopyrrolaldehyd werden in möglichst wenig Methylalkohol gelöst und unter Kühlung mit fließendem Wasser 1 ccm Bromwasserstoffsäure hinzugefügt. Nach längerem Stehenlassen krystallisieren 0,75 g Methenbromhydrat in rötlich gelben Nadeln aus, die abgesaugt und mit wenig Methylalkohol und mit Wasser gut ausgewaschen werden. Aus der Mutterlauge kann durch Fällung mit Wasser noch etwas Methen erhalten werden. Ausbeute: 0,8 g. Zur Analyse wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Zersetzungsp. bei 176°.

4,996 mg Subst.: 10,405 mg CO_2, 3,060 mg H_2O. — 4,199 mg Subst.: 2,035 mg AgBr. — 5,766 mg Subst.: 0,355 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{18}H_{25}O_2N_2Br$	Ber.	C 56,67	H 6,61	N 7,35	Br 20,97
	Gef.	„ 56,80	„ 6,85	„ 6,89	„ 20,62.

(2-Brommethyl-4-methyl-3-propionsäurepyrryl)-(2-brommethyl-3-methyl-4-äthylpyrrolenyl)-methenbromhydrat. 0,3 g Methen werden in heißem Eisessig gelöst und 0,32 g Brom hinzugegeben. Unter Erwärmung entweicht HBr und zur Beendigung der Reaktion wird noch kurze Zeit gekocht, bis die Hauptmenge des HBr entwichen ist. Beim Erkalten scheiden sich rote Nadeln aus, die abgesaugt und mit Eisessig und etwas Äther ausgewaschen werden. Ausbeute: 0,35 g. Umkrystallisiert aus Eisessig. Die Substanz zeigt keinen scharfen Zersetzungspunkt.

4,062 mg Subst.: 6,055 mg CO_2, 1,725 mg H_2O. — 5,066 mg Subst.: 5,200 AgBr. — 3,547 mg Subst.: 0,172 ccm N (17°, 722 mm).

$C_{18}H_{23}O_2N_2Br_3$	Ber.	C 40,08	H 4,30	N 5,20	Br 44,49
	Gef.	„ 40,65	„ 4,76	„ 5,42	„ 43,68.

Monocarbonsäure (V).

0,27 g (2-Brommethyl-4-methyl-3-propionsäurepyrryl)-(2-brommethyl-3-methyl-4-äthylpyrrolenyl)-methenbromhydrat und 0,24 g Bis-(2-brom-3-äthyl-4 methyl-5-pyrryl)-methenbromhydrat werden mit 2 g Bernsteinsäure fein verrieben und

Digitized by Google

im Ölbad $^1/_2$ Stunde auf 200° erhitzt. Aus der erkalteten Schmelze kann die Bernsteinsäure mit NaOH oder Ammoniak herausgelöst werden, da das Porphyrin ein auch in stark verd. NaOH bzw. Ammoniak sehr schwer lösliches Salz gibt. Der Rückstand wird in Eisessig gelöst, mit konz. HCl versetzt und mit Wasser bis etwa 5 Proc. HCl-Gehalt verdünnt. Zur quantitativen Gewinnung des Porphyrins wird der Rückstand noch dreimal mit Eisessig–Salzsäure behandelt und das freie Porphyrin durch Zusatz von Natriumacetat ausgefällt. Nach dem Abfiltrieren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen wird es mit Methylalkohol–Chlorwasserstoff verestert. Der Methylester krystallisiert sehr gut und durch dreimaliges Umkrystallisieren aus Chloroform–Methylalkohol oder besser aus Pyridin–Methylalkohol können die letzten Spuren von Verunreinigungen beseitigt werden. Ausbeute 75 mg = 37 Proc. d. Th. Schmelzp. 238° (korr.).

Mit Phylloporphyrinester und Pyrroporphyrinester starke Depression (15—20°).

4,325 mg Subst.: 11,990 mg CO_2, 2,885 mg H_2O. — 3,434 mg Subst.: 0,311 ccm N (19°, 719 mm).

$C_{34}H_{40}O_2N_4$	Ber.	C 76,07	H 7,52	N 10,44
	Gef.	„ 75,65	„ 7,46	„ 10,02.

Eisenkomplexsalz. Die Lösung des Methylesters in Eisessig wurde mit Ferroacetat und Kochsalz versetzt, bis das Komplexsalzspektrum rein vorlag. Nach kurzem Aufkochen und Abkühlen krystallisierte das Eisensalz in dunklen, glänzenden Nadeln aus, die abgesaugt und mit Eisessig und Äther ausgewaschen wurden. Zur Analyse wurde aus Chloroformäther umkrystallisiert. Schmelzp. 258°.

4,484 mg Subst.: 10,825 mg CO_2, 2,460 mg H_2O, 0,562 mg Fe_2O_3.

$C_{34}H_{38}O_2N_4FeCl$	Ber.	C 65,21	H 6,12	Fe 8,93
	Gef.	„ 65,84	„ 6,14	„ 8,75.

1,4,6,7-Tetramethyl-3,5,8-triäthylporphin-2-propionsäure-methylester (*Monocarbonsäure* VIII).

(2,3-Dimethyl-4-propionsäuremethylester-pyrryl)-(2,3-dimethyl-4-äthyl-pyrrolenyl)-methenbromhydrat. 0,18 g Hämopyrrolcarbonsäure-methylester und 0,15 g Hämopyrrolaldehyd werden in 1,5 ccm Methylalkohol gelöst und $^1/_2$ ccm Bromwasserstoffsäure hinzugefügt. Nach längerem Stehen und Zusatz

Digitized by Google

von etwas Wasser krystallisieren 0,3 g Methenbromhydrat in rötlich-gelben Prismen aus. Aus Chloroform–Petroläther umkrystallisiert, bildet es prachtvolle Prismen mit stark grünem Oberflächenglanz. Schmelzp. 185°.

4,547 mg Subst.: 9,580 mg CO_2, 2,850 mg H_2O. — 4,956 mg Subst.: 2,405 mg AgBr. — 4,077 mg Subst.: 0,276 ccm N (19°, 729 mm).

$C_{19}H_{27}O_2N_2Br$	Ber.	C 57,70	H 6,89	N 7,09	Br 20,22
	Gef.	„ 57,46	„ 7,01	„ 7,59	„ 20,65.

(2-Brommethyl-3-methyl-4-propionsäure-methylester-pyrryl)-(2-brommethyl-3-methyl-4-äthylpyrrolenyl)-methenbromhydrat. Die Bromierung des obigen Methens gelingt nur sehr schwer, es treten leicht Nebenprodukte auf, welche die Krystallisation sehr erschweren.

0,3 g Methen wurden in 1 ccm Eisessig gelöst, und 0,25 g Brom hinzugefügt. Nach kurzem Aufkochen läßt man eine Stunde abkühlen. Dann wird sehr vorsichtig mit kleinen Portionen Äther versetzt, bis eine zunächst schmierige Ausfällung erfolgt. Bei längerem Reiben mit dem Glasstab tritt Krystallisation ein. Durch weiteren Zusatz von Äther und längerem Stehenlassen wurden 0,25 g bromiertes Methen erhalten. Das Methen bildet rot gefärbte Prismen, die durch Lösen in wenig Eisessig und Ausfällen mit Äther umkrystallisiert wurden. Kein scharfer Zersetzungspunkt.

4,152 mg Subst.: 4,275 mg CO_2, 1,735 mg H_2O. — 4,503 mg Subst.: 4,600 mg AgBr. — 3,027 mg Subst.: 0,158 ccm N (18°, 723 mm).

$C_{19}H_{25}O_2N_2Br_3$	Ber.:	C 41,23	H 4,56	N 5,07	Br 43,36
	Gef.:	„ 41,22	„ 4,68	„ 5,82	„ 43,47.

Ester der Monocarbonsäure VIII.

0,27 g (2-Brommethyl-3-methyl-4-propionsäure-methylester-pyrryl)-(2-brommethyl-3-methyl-4-äthyl-pyrrolenyl)-methenbromhydrat und 0,24 g Bis-(2-brom-3-äthyl-4-methyl-pyrryl)-methenbromhydrat werden mit 2 g Bernsteinsäure $^3/_4$ Stunden bei 190° verschmolzen. Die Aufarbeitung erfolgte in der schon vorher beschriebenen Weise. Eine weitergehende Reinigung läßt sich erzielen, wenn die salzsaure Lösung (etwa 10-proc. HCl-Gehalt) mit Chloroform ausgeschüttelt wird. Das Chlorhydrat ist darin löslich, die

Digitized by Google

Nebenprodukte bleiben in der wäßrigen Lösung. Die Chloroformlösung wird eingedampft und der Rückstand mit Methylalkohol-Chlorwasserstoff verestert. Ausbeute 60 mg = 20 Proc. d. Th. Schmelzp. 214°.

4,310 mg Subst.: 11,955 mg CO_2, 2,855 mg H_2O. — 2,650 mg Subst.: 0,252 ccm N (19°, 721 mm).

$C_{34}H_{40}O_2N_5$	Ber.	C 76,07	H 7,52	N 10,44
	Gef.	„ 75,65	„ 7,42	„ 10,55.

Das *Eisensalz* wurde ebenso wie die vorstehend beschriebenen mit Ferroacetat-Kochsalz in Eisessig erhalten. Dunkle Prismen. Aus Chloroform-Eisessig umkrystallisiert. Schmelzp. 254°.

3,750 mg Subst.: 8,950 mg CO_2, 2,100 mg H_2O, 0,459 mg Fe_2O_3. — 3,171 mg Subst.: 0,265 ccm N (18°, 723 mm).

$C_{34}H_{38}O_2N_4FeCl$	Ber.	C 65,21	H 6,12	N 8,95	Fe 8,93
	Gef.	„ 65,42	„ 6,26	„ 9,33	„ 8,57.

Synthesen β-β′-substituierter Pyrrole und Porphyrin-Synthesen aus einfachen Pyrrolen[1];

von *H. Fischer*, *E. Sturm* und *H. Friedrich*.

Mit 3 Figuren im Text.

(Eingelaufen am 28. März 1928.)

Vor einiger Zeit wurde mit Wiedemann[2]) über Umsetzungen des *β-Methyl-β′-carbäthoxypyrrols* berichtet und hieraus eine Reihe von Derivaten, besonders auch Methene, dargestellt, die sich durch große Reaktionsträgheit auszeichneten und aus denen kein Porphyrin erhältlich war. Gleichzeitig mit dieser Untersuchung ging die des *β-Methyl-β′-acetylpyrrols*, über die wir im folgenden berichten.

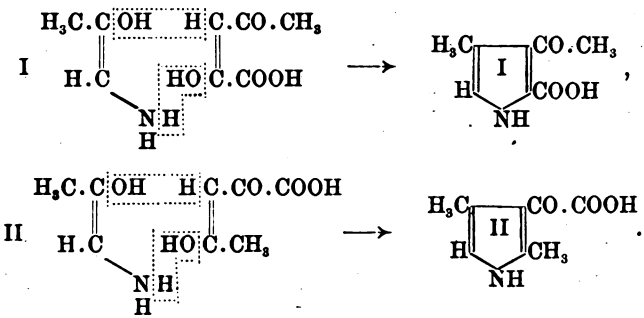
Die Synthese dieses Pyrrols ist bereits von Piloty durch

[1]) XV. Mitteilung über Porphyrinsynthesen.

[2]) H. 155, 52 (1926).

Digitized by Google

Kondensation von Aminoaceton mit Oxalaceton vorgezeichnet worden. Sie kann, wie leicht einzusehen, in folgenden zwei verschiedenen Richtungen gehen:



Als Ausgangsmaterial wird also Aminoaceton benötigt, für das von Gabriel[1]) zwei Verfahren ausgearbeitet sind. Chloraceton wird mit Phtalimidkalium umgesetzt und aus dem Kondensationsprodukt durch Hydrolyse Aminoaceton gebildet — ein Weg, der in ziemlich guter Ausbeute zu dem gewünschten Körper führt. Von dem Kondensationsprodukt hat uns die I. G. Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen, einige Kilo zur Verfügung gestellt und wir danken der Direktion der Firma, insbesondere Herrn Professor K. H. Meyer, für ihre Unterstützung.

Von Gabriel und Pinkus ist dann als weitere Methode die Reduktion von Iso-nitroso-aceton mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure angegeben. Im Laboratoriumsbetrieb ist diese Darstellungsmethode mit den im experimentellen Teil angegebenen Modifikationen, von denen die elektrolytische Abscheidung des Zinns hervorzuheben ist, bequemer. Hiernach sind große Mengen von Aminoaceton in Form des Chlorhydrats dargestellt worden.

Außer dem oben angegebenen Reaktionsverlauf kommt bei obiger Synthese noch die Kondensation von 2 Mol Aminoaceton zu Dimethylpyrazin in Frage, die praktisch hier ausscheidet, da die Kondensation von uns alkalisch durchgeführt wird und Pyrazinbildung hier nur bei saurer Reaktion stattfindet. Bei der alkalischen Kondensation traten nun im ganzen drei verschiedene Produkte auf:

1. Die bereits von Piloty beobachtete *3-Acetyl-4-methyl-pyrrol-2-carbonsäure* vom Schmelzp. 218° (korr.) (I).

[1]) B. 26, 2200 (1893).

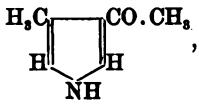
Digitized by Google

2. Die isomere Glyoxylsäure vom Schmelzp. 281° (korr.) (II).

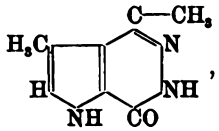
3. Der Äthylester der Säure vom Schmelzp. 281°, der bei 124° (korr.) schmilzt.

Die Konstitution der Körper (II) und (III) ist noch unsicher, es wird noch nachher von ihnen die Rede sein.

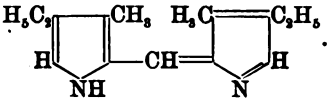
(I) gab bei der Brenzreaktion das gewünschte *Methylacetylpyrrol* (III), jedoch war die Ausbeute schlecht. In Anlehnung an das Willstättersche Decarboxylierungsverfahren der Chlorophyllporphyrine erhitzten wir Säure (I) mit 10-proc. Natronlauge im Autoklaven auf etwa 140°. Die Decarboxylierung vollzieht sich so mit ausgezeichneter Ausbeute und wir wenden diese Methode jetzt vielfach mit gutem Erfolg für die Decarboxylierung der α-Pyrrolcarbonsäuren an.

III 

,

IV 

,

V 

.

Das Methylacetylpyrrol kondensiert sich mit Aceton, Acetaldehyd und Formaldehyd unter Farbstoffbildung mit teils schönen Spektralerscheinungen; da das Porphyrinspektrum hierunter nicht vertreten war, haben wir diese Untersuchungen zurückgestellt und uns mit der Überführung des Methylacetylpyrrols in Methyläthylpyrrol zunächst weiter beschäftigt. Nach Wolff-Kishner gelang die Reduktion in der Tat glatt und wir erhielten das β-Methyl-β'-äthylpyrrol, das kurz danach auch als Nebenprodukt bei der Synthese des Iso-ätioporphyrins erhalten wurde und dessen wichtigste physikalische und chemische Eigenschaften bereits beschrieben sind.

Die Darstellung des β-Methyl-β'-äthylpyrrols (Opsopyrrol) versuchten wir zuerst direkt aus I. Hier gelang aber die Reduktion nur teilweise, und zwar deshalb, weil das Hydrazin mit Acetyl- und Carb-

Digitized by Google

oxylgruppe reagiert unter Bildung eines überaus beständigen Pyrroldiazinkomplexes der Konstitution IV, den wir auch direkt aus obiger Säure isolieren konnten. Mit Phenylhydrazin entsteht das entsprechende Phenylderivat. Derartige Diazinbildung hatten wir schon früher bei Pyrroldicarbonsäuren beobachtet.[1])

Zunächst interessierte natürlich die Überführung in Ätioporphyrin, auf die hier nur kurz eingegangen wird, da wir sie inzwischen bereits mit analytischem Methyläthylpyrrol (Opsopyrrol) beschrieben haben. Zuerst war die Synthese mit synthetischem Material durchgeführt worden. Bei Annahme der Küsterschen Formel, an deren Richtigkeit ja auf Grund unserer Synthesen kein Zweifel mehr sein kann, ist eine Zufuhr von Wasserstoff bei der Bildung des Ätioporphyrins mit Hilfe von Ameisensäure notwendig und so ist es verständlich, daß die Porphyrinbildung mit reinem Methyläthylpyrrol und Ameisensäure bei 100° nicht stattfindet (wohl aber bei Gegenwart von Wasserstoffspendern), sondern erst im Bombenrohr bei 160°. Durch den Zerfall der Ameisensäure werden die für die Reduktion notwendigen fehlenden beiden Wasserstoffatome geliefert. Erhalten wurden hierbei vorwiegend die „Schmetterlinge".

β,β'-Methyläthylpyrrol gewannen wir nach dem oben beschriebenen Verfahren in relativ großem Maßstab und die Ausbeute stieg bis auf 70 Proc. d. Th. Bei der Fraktionierung einer größeren Menge kühlten wir mit Eiskochsalz-Kältemischung ab und hierbei krystallisierte das Opsopyrrol vollständig. Bei Zimmertemperatur tritt wieder Verflüssigung ein. Der höchste gefundene Schmelzpunkt des Opsopyrrols ist bei + 3°. Mit Hilfe von Ameisensäure und Überchlorsäure erhielten wir aus dem Opsopyrrol das schön krystallisierte Perchlorat des Methens, das jedoch leicht verschmiert. Durch Kondensation mit Hilfe von Bromwasserstoffsäure wurde dann das Bromhydrat des Methens (V) erhalten.

Aus dem Methen konnte bis jetzt unter keinerlei Bedingungen Porphyrin erhalten werden außer bei der Reduktion in Eisessiglösung mit Zinkstaub. Hier wird jedoch die Por-

[1]) H. 155, 56 (1926).

Digitized by Google

phyrinbildung durch Zerfall des Methens zustande gekommen sein. Auch diese Versuche sind noch nicht völlig abgeschlossen.

Das Methen haben wir dann weiter der Bromierung unterworfen und daraus in guter Ausbeute den entsprechenden Dibromkörper erhalten. Auch die freie Base krystallisiert gut. Das Methen und sein Dibromid sind wie die anderen Dibromide für Porphyrinsynthesen geeignet.

Bei der Gewinnung von V als Bromhydrat sowohl wie beim Umkrystallisieren aus Eisessig beobachteten wir büschelförmig angeordnete Nadeln und rechteckige Blättchen mit zum Teil abgestumpften Ecken, und es ist immerhin in Erwägung zu ziehen, ob nicht neben dem Methen obiger Konstitutionsformel noch das Isomere mit alternierenden β-ständigen Methyl- und Äthylresten entsteht. An diese Möglichkeit ist vor allen Dingen auch deshalb zu denken, weil ja bei der Porphyrinsynthese Schmetterlinge auftreten, die der Mischform aus Ätioporphyrin I und II[1]) entsprechen oder III allein. Auf keinen Fall kann Methen V allein vorhanden sein, aber es muß scharf betont werden, daß die Überführung des Methens V in auch nur nennenswerter Ausbeute in Porphyrin nicht gelungen ist, demgemäß es nicht angängig erscheint, ein Methen als Zwischenprodukt bei der Porphyrinsynthese aus Opsopyrrol anzunehmen. Daß dem Methen weitaus der Hauptmenge nach die Konstitution V zukommt, beweist die Identität des Dibromkörpers aus ihm mit dem Dibromkörper aus dem Methen des Hämopyrrolcarbäthoxypyrrols. Außer dem Methen war keinerlei Reaktionsprodukt zu isolieren, insbesondere auch keinerlei Anzeichen für das Auftreten eines dichinoiden Systems wie wir es A. 450, 138 (1926), angenommen hatten, das übrigens auch unmögliche Spannungsverhältnisse aufweist. Durch die Ameisensäure muß daher direkt die Vereinigung von 4 Mol Opsopyrrol zum Ätioporphyrin im Sinne der Küsterschen Formel erfolgen, wobei durch einen Wasserstoffdonator die beiden fehlenden H-Atome geliefert werden.

Wie oben erwähnt, entstehen bei der Synthese der Methyl-acetylpyrrol-α-carbonsäure zwei Nebenprodukte, die isomere Säure (II) und ihr Ester und wir versuchten den Konstitutionsbeweis in obigem Sinne (S. 245) zu erbringen. Durch Decarboxylierung entstand ein Aldehyd vom Schmelzp. 89°, dessen Analysenzahlen ausgezeichnet auf einen Dimethylpyrrolaldehyd stimmen; es müßte der Aldehyd identisch sein mit dem früher beschriebenen *2,4-Dimethyl-3-formylpyrrol.* Dieses schmilzt jedoch bei 131°, es kann also keine Identität bestehen. Bei der Reduktion nach Wolff-Kishner

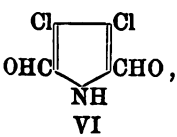
[1]) Vgl. dazu H. Fischer u. G. Stangler, A. 459, 53 (1927).

Digitized by Google

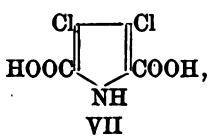
tritt kein 2,3,4-Trimethylpyrrol auf, das durch gute Krystallisationsfähigkeit und ein wohl charakterisiertes Pikrat ausgezeichnet ist. Der entstandene Körper stimmt jedoch nach der Elementaranalyse auf ein Trimethyl- bzw. Methyläthylpyrrol; vom Opsopyrrol unterscheidet es sich jedoch in sämtlichen Reaktionen. Wohl charakterisiert ist dieses *Iso-opsopyrrol*, wie wir es vorläufig nennen wollen, durch einen gut krystallisierten Azofarbstoff mit Diazobenzolsulfosäure. Die Untersuchung seiner Konstitution wird fortgesetzt, ebenso die des Körpers vom Schmelzp. 89°.

Die Ausarbeitung der oben angegebenen Methode des Opsopyrrols hat viel Mühe und Arbeit gekostet und es lag nahe, bei der Wichtigkeit der nur in β,β'-Stellung substituierten Pyrrole für die Porphyrinsynthesen nach Methoden zu suchen, diese Pyrrole allgemein zugänglich zu machen.

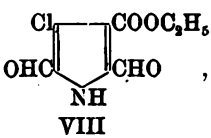
Der italienische Chemiker G. Mazarra hat nun Sulfurylchlorid auf Pyrrol einwirken lassen und dabei verschiedene Kernchlorprodukte erhalten. Colaccici[1]) hat diese Reaktion auf 2,5-Dimethylpyrrol übertragen und in schlechter Ausbeute zwei krystallisierte Körper von Konstitution VI und VII erhalten.



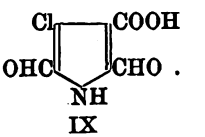
VI,



VII,



VIII,



IX.

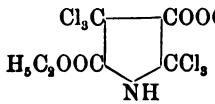
Die Reaktion verläuft also so, daß neben der Kernchlorierung Seitenkettenchlorierung eintritt. Bei der Wasserdampfdestillation werden die Chlorkörper hydrolysiert und daraus die Aldehydgruppe bzw. Carboxylgruppe erzeugt. Für den Aldehyd muß als Zwischenprodukt der Dichlorkörper, für die Säure der Trichlorkörper auftreten, demgemäß sind sechs bzw. acht Mol Sulfurylchlorid für obige Reaktion zu verwenden. Für weitere Synthesen konnten die α-Dialdehyde ebenso wertvoll sein wie die β,β'-disubstituierten Pyrrole, die durch Decarboxylierung aus den Dicarbonsäuren wohl zu-

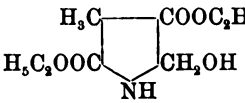
[1]) Atti R. Accad. dei Linc. Rom [5] 19, II 645—48 (1910); C. 1911, I, 815.

Digitized by Google

gänglich sein sollten. Es handelt sich zunächst darum zu sehen, ob die Reaktion allgemeiner Anwendung fähig sei und die Ausbeute zu verbessern wäre, um ein präparatives Verfahren zu begründen. Wir zogen wieder zunächst carbäthoxylierte Pyrrole zur Untersuchung heran, da diese durch erheblich größere Stabilität ausgezeichnet sind. Zunächst untersuchten wir das Hantzsch'sche Pyrrol (*2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol*) auf sein Verhalten gegen Sulfurylchlorid und konnten in guter Ausbeute den chlorierten carbäthoxylierten Aldehyd (VIII) bzw. seine Carbonsäure (IX) erhalten:

Die Reaktion verläuft auch hier über Zwischenprodukte, die zersetzlich sind und die noch näher untersucht werden sollen. Auch *2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxy-pyrrol* unterzogen wir der Einwirkung von Sulfurylchlorid und auch hier bestätigte sich wieder die Regel, die bei den Pyrrolen ganz allgemein zu konstatieren ist, daß durch den Carbäthoxyrest die Wasserstoffatome der Methylgruppe bzw. die CH_3-Gruppe selbst beweglich werden (vgl. z. B. das Entstehen von Dinitrodicarbäthoxypyrrol[1]), sowie das der CH_2Br-Körper in α-Stellung, wenn in α′-Stellung der Carbäthoxyrest steht). Es traten unter der Einwirkung von 6 Mol Sulfurylchlorid im ganzen 6 Chloratome ins Molekül ein und es entstand der Hexachlorkörper X,

X 

, XI 

.

von dem Krystalle bis zu $^1/_2$ cm Länge erhalten werden konnten. Für die Durchführung der krystallographischen Untersuchung sind wir Herrn Professor Steinmetz zu Dank verpflichtet.

Der Hexachlorkörper wird durch konz. Alkali zerstört, es bildet sich Alkohol, Chloroform, Ammoniak. Daneben macht sich Isonitrilgeruch bemerkbar. Die Versuche, den Hexachlorkörper durch Behandlung mit milden Alkalien in die noch unbekannte Pyrrol-tetracarbonsäure überzuführen, sind noch nicht abgeschlossen.

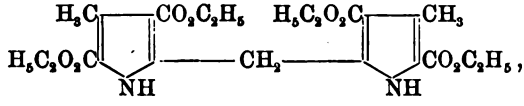
[1]) B. 55, 1951 (1922).

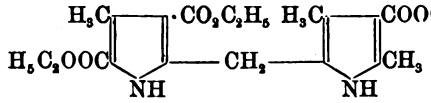
Digitized by Google

Oxydation mit Chromsäure-Eisessig bewirkt Austausch eines Chloratoms gegen Hydroxyl und es entsteht ein Pentachlor-oxypyrrol, das auch durch konz. Schwefelsäure oder konz. Salpetersäure erhalten wird. Eigenartig ist die Einwirkung von Zinkstaub-Eisessig. Wir hofften, hierdurch das Ausgangsmaterial zurückzuerhalten, um so die Konstitution des Hexachlorkörpers aufzuklären; statt dessen entstand der Pyrrolalkohol XI.

Daß dieser Alkohol vorliegt, haben wir durch die Analyse und durch den identischen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit dem früher erhaltenen[1]) 4-Methyl-2-oxymethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol bewiesen. Die Konstitutionsaufklärung hat lange Schwierigkeiten gemacht, weil wir zuerst beim Mischschmelzpunkt eine Depression auf 110° erhalten haben. Erst nach häufigem Umkrystallisieren und Reinigen des Körpers konnte später ein restlos übereinstimmender Körper erhalten werden, nachdem wir vorher auf folgendem Wege die Konstitution im Sinne von XI bewiesen hatten.

Beim Erhitzen von XI auf 140° trat Formaldehydabspaltung ein, eine typische Eigenschaft der α-Alkohole und es entstand das bekannte *Bis-(3,5-dicarbäthoxy-4-methylpyrrol-2)-methan* XII vom Schmelzp. 134°.

XII 

XIII 

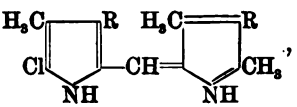
Mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol zusammen geschmolzen bildete sich das Methan der Konstitution XIII, das auch schon früher erhalten war. Durch Bromwasserstoff gelang es, die Oxygruppe gegen Brom auszutauschen und es entstand wieder das 2-Brommethyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol, das auch durch direkte Bromierung von

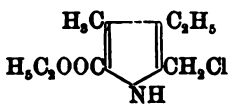
[1]) A. 447, 158 (1926).

Digitized by Google

2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol erhältlich ist. Läßt man die Bromwasserstoff-Eisessiglösung des Pyrrolalkohols längere Zeit stehen und verdünnt mit Wasser, so ergibt sich 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol. Nach all diesen Feststellungen kann an der Konstitution von XI kein Zweifel sein.

Von trisubstituierten Pyrrolen haben wir bis jetzt nur 2,4-*Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol* der Sulfurylchloridreaktion unterzogen und erhielten in guter Ausbeute das gechlorte Methen XIV.

XIV 

XV 

Die Reaktion verläuft also durchaus analog der Einwirkung von Brom. Das Verhalten weiterer trisubstituierter, insbesondere auch trialkylierter Pyrrole[1]) soll untersucht werden. Das gechlorte Methen obiger Konstitution ist durch ebenso große Reaktionsunfähigkeit wie der analoge Bromkörper ausgezeichnet. Von besonderem Interesse und Erfolg begleitet war die Reaktion zwischen Sulfurylchlorid und *Kryptocarbäthoxypyrrol.*

2 Mol Sulfurylchlorid wirken hier im wesentlichen lediglich als Chlorierungsmittel, es tritt ein Chloratom in die α-Stellung ein und man erhält 2-Chlormethyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol XV.

Dieser Chlorkörper ist in seinen Eigenschaften dem analogen Bromkörper durchaus gleich; beim Verkochen mit Wasser entsteht unter Formaldehyd-Entwicklung das *Bis-(3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrryl)-methan.* 3 Mol Sulfurylchlorid geben unter Auftreten eines chlorhaltigen Zwischenproduktes, mit dessen Isolierung wir uns nicht abgegeben haben, 4-Methyl-3-äthyl-5-carbäthoxypyrrol-2-carbonsäure und 3-Äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy-2-formylpyrrol. Den Aldehyd haben wir schon früher[2]) isoliert, jedoch ist das hier be-

[1]) Kryptopyrrol, 2,4-Dimethylpyrrol und Trimethylpyrrol geben gut krystallisierte gechlorte Methene, die sich in Porphyrine überführen lassen.

[2]) A. 447, 146 (1926).

Digitized by Google

schriebene Verfahren bedeutend bequemer. Die Ausbeute an den beiden Körpern, die unschwer zu trennen sind, ist nahezu quantitativ. Durch Abstufung der Sulfurylchloridmenge kann man die Ausbeute an dem Aldehyd beträchtlich steigern; bei Anwendung von $2^1/_2$ Mol Sulfurylchlorid entstehen gleiche Mengen von Säure und Aldehyd. In der Mutterlauge befinden sich nicht unbeträchtliche Mengen von dem oben erwähnten Bis-(3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy-pyrryl)-methan. Es geht daraus hervor, daß die Reaktion nicht einheitlich verläuft, sondern nebeneinander Mono-, Di- und Trichlorkörper entstehen. Steigert man jetzt noch weiter die Sulfurylchloridmenge, so entsteht fast ausschließlich Säure, bei Anwendung von 4 Mol in 70-proc. Ausbeute.

Die Carbäthoxy-carbonsäure gibt mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein schön krystalliertes Pyrokoll.

Die Carbäthoxy-carbonsäure ist auch für die Darstellung des Opsopyrrols eine bequemes Ausgangsmaterial. Man braucht sie nur mit NaOH im Autoklaven auf 160° zu erhitzen und danach mit Wasserdampf zu destillieren, um reines Opsopyrrol zu erhalten. Ebenso bequem ist die Decarboxylierung mit Eisessig-Jodwasserstoff; auch diese Methode ist zur Gewinnung des Opsopyrrols geeignet.

In der Carbäthoxy-carbonsäure haftet die Carboxylgruppe fest. Mit Hilfe der Brenzreaktion gelingt aber die Decarboxylierung und man erhält Carbäthoxy-opsopyrrol, das gut krystallisiert (Schmelzp. 25°) und in das sich wieder mit Hilfe von Blausäure der Aldehydrest einführen läßt; der entstandene Carbäthoxy-aldehyd erwies sich als identisch mit dem früher beschriebenen. Durch Einwirkung von Brom auf die Carbäthoxy-carbonsäure tritt Ersatz der Carboxylgruppe durch Brom ein und man erhält das schön krystallisierende *2-Brom-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxy-pyrrol*, das auch aus Carbäthoxy-opsopyrrol durch Bromierung erhältlich ist.

Den carbäthoxylierten Opsopyrrolaldehyd haben wir dann weiter mit Kryptopyrrol, Hämopyrrolcarbonsäuremethylester und Kryptopyrrolcarbonsäure zu den entsprechenden gut krystallisierenden Methenen gekuppelt. Anscheinend gelingt in ihnen nach der Verseifung der Ersatz

Digitized by Google

des Carbäthoxyrestes durch Brom. Damit sind neue wertvolle Ausgangsmaterialien für Porphyrinsynthesen gegeben. Nähere Mitteilung erfolgt demnächst.

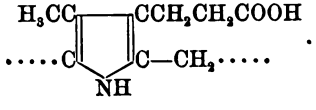
Das Verfahren der Gewinnung des Opsopyrrols wurde auch auf carbäthoxylierte Kryptopyrrolcarbonsäure übertragen und zu einer *präparativen* Methode für die Darstellung der Opsopyrrolcarbonsäure und hieraus der Hämopyrrolcarbonsäure benützt. Nähere Mitteilung erfolgt mit Herrn Lamatsch.

Opsopyrrol geht, wie oben erwähnt, leicht durch Ameisensäure in Porphyrin über und es lag nahe, weitere einfache Pyrrole auf Porphyrinbildungsfähigkeit zu untersuchen, um so mehr, als Kryptopyrrol bereits mit Überchlorsäure ein Bandenspektrum gibt. Auch war bei der Einführung des Glyoxylsäurerestes in Trimethylpyrrol mit Hilfe von Cyankohlensäureester Porphyrinspektrum beobachtet worden, eine Reaktion, die allerdings nicht zu reproduzieren war. Auch mußte bei der Porphyrinsynthese aus dibromierten Methenen und Dipyrrylmethenen das Ausgangsmaterial jeweils auf Porphyrinbildung untersucht werden und es hat sich auch hierbei des öfteren ergeben, daß Methene allein mit Eisessig-Bromwasserstoff, allerdings nicht mit Bernsteinsäure, nach der spektroskopischen Untersuchung Porphyrine ergeben. Diese Reaktion kann entweder aus einer Spaltung des Methens und sekundärer Synthese erklärt werden oder es tritt in den beiden α-Stellungen Bromierung der Methylgruppe ein und 2 Mol des in den α-ständigen Methylgruppen vorhandenen Methens reagieren dann mit sich selbst unter Abspaltung von Methylbromid. Es stünde diese Reaktion dann in Analogie zu der Synthese der zweifach in α-Stellung carbäthoxylierten Dipyrrylmethane. Von einfachen Pyrrolen untersuchten wir *Kryptopyrrol*, *Kryptopyrrol-carbonsäure*, *carbäthoxylierte Kryptopyrrolcarbonsäure*, ihren Bromkörper, *Krypto-carbäthoxypyrrol*, seinen Bromkörper, bromiertes *2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxy-pyrrol* und *Krypto-pyrrol-glyoxylsäureäthylester*.

Kryptopyrrol gab weder allein noch zusammen mit Kryptopyrrolcarbonsäure mit Eisessig-Bromwasserstoff Porphyrin, dagegen reagierte Carbäthoxy-kryptopyrrol und carb-

Digitized by Google

äthoxylierte Kryptopyrrolcarbonsäure in minimaler Ausbeute zu Porphyrin, so wenig, daß wir nicht die relativ große Menge wertvolles Ausgangsmaterial opfern wollten, um das Porphyrin daraus zu isolieren. In relativ guter Ausbeute dagegen vollzog sich die Reaktion bei der bromierten carbäthoxylierten Kryptopyrrolcarbonsäure. Diese gibt bereits bei der Schmelze Porphyrin, jedoch wenig und die direkte Schmelze auch der gebromten Methene hat sich wohl für die qualitative Erkennung von Porphyrinbildung bewährt, aber nicht für die Reindarstellung. Durch zweistündiges Erhitzen mit Eisessig-Bromwasserstoff auf 180° im zugeschmolzenen Rohr erhielten wir nach entsprechender Verarbeitung 10 Proc. krystallisiertes Material, gewogen als Ester. Die Krystallform war nach dem mikroskopischen Bild einheitlich und zwar Koproester. Der Schmelzpunkt lag jedoch bei 232°, während der reine Koproester bei 250° schmilzt. Die Reinigung über das Chlorhydrat mißlang. Schließlich glückte die Trennung durch zehnmalige fraktionierte Krystallisation aus Chloroform-Methylalkohol. Es wurde der richtige Schmelzp. 250° erreicht und aus der Mutterlauge noch Koproporphyrin III isoliert, das mit III anderer Darstellung keine Schmelzpunktsdepression ergab, mit IV dagegen deutlich. Daß Koproporphyrin der Hauptmenge nach entsteht, spricht für das intermediäre Auftreten eines Radikals der Konstitution XVI, aus dem durch Vereinigung von vier derartigen Bruchstücken unter Dehydrierung das Koproporphyrin mit dem alternierenden Wechsel von β-ständigen Methyl- und Propionsäureresten entsteht.

XVI 

Die gleichzeitige Bildung von Isokoproporphyrin kann in der Tendenz zur Synthese dieses, dem normalen Blutfarbstoff entsprechenden Porphyrins erblickt werden oder aber 2 Mol des Ausgangsmaterials lagern sich unter Abspaltung von Brommethyl zum 2fach carbäthoxylierten Methan zusammen, das dann unter Abspaltung der beiden Carbäthoxy-

Digitized by Google

reste und Radikalbildung sich mit 2 Mol obigen Radikals vereinigt. Die Bernsteinsäureschmelze verlief hier mit nur 3 Proc. Ausbeute und es entstand ein Gemisch verschiedener Porphyrine vom Schmelzp. 225°.

Opsopyrrol-α-α'-dicarbonsäure gibt bei der Schmelze unter Kohlensäureentwicklung mit guter Ausbeute *Ätioporphyrin*, der Krystallform nach auffallenderweise Iso-ätioporphyrin und wir glaubten zuerst einen Beweis dafür gefunden zu haben, daß die die Pyrrolkerne verknüpfenden Methingruppen aus Carboxylgruppen entstehen, eine Frage, die sich ja auch bei der Porphyrinbildung aus der Kryptomethandicarbonsäure ergibt. Bei der Opsopyrroldicarbonsäure konnte nun leicht bewiesen werden, daß die Methingruppen durch Zerfall eines Teiles des Pyrrols geliefert werden, denn wir konnten Ammoniak eindeutig nachweisen. Die Methingruppen werden also durch beim Zerfall der Opsopyrroldicarbonsäure entstehende Ameisensäure geliefert. Im Einklang damit steht die Tatsache, daß die in einer der nächsten Abhandlungen zu beschreibende (beständigere) Dicarbonsäure der Opsopyrrolcarbonsäure bei der Brenzreaktion praktisch überhaupt kein Porphyrin gibt.

Ein bemerkenswertes Resultat ergab das *2-Brommethyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol.* Hier konnte ein Gemisch zweier Porphyrine beobachtet werden, von denen das eine auf eine Tetramethylporphintricarbonsäure leidlich stimmende Zahlen gab.[1]) Die Versuche werden fortgesetzt.

Endlich beschreiben wir noch einige Kondensationsprodukte von *Phenylschwefelchlorid* mit Pyrrolen, die zur Charakterisierung dieser geeignet sind. Schon früher[2]) war festgestellt worden, daß o-Nitrophenyl-schwefelchlorid mit trisubstituierten Pyrrolen glatt reagiert unter Chlorwasserstoffabspaltung und Bildung des entsprechenden Substitutionsproduktes. Inzwischen ist von Lecher[3]) das Phenylschwefelchlorid selbst dargestellt und als reaktionsfähig erkannt

[1]) Dissertation Grosselfinger, Technische Hochschule München 1927.

[2]) H. Fischer u. Hermann, H. 122, 16 (1922).

[3]) B. 57 755 (1924); B. 58, 409 (1925).

Digitized by Google

worden. Mit 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol, sowie 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol, ebenso mit 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol wurden die entsprechenden schön krystallisierten Phenylsulfidderivate erhalten.

Versuche.

Amino-aceton-Chlorhydrat.

Die Methode zur Darstellung des Amino-aceton-Chlorhydrats von Gabriel und Pinkus[1]) wurde folgendermaßen modifiziert:

Nach der Reduktion des Iso-nitrosoacetons mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure wird das in der Lösung enthaltene Zinn mittels Elektrolyse ausgeschieden. Bei einem Ansatz von 100 g Iso-nitroso-aceton wird die salzsaure Lösung auf etwa 6 Liter mit Wasser verdünnt und in eine etwa 10 Liter haltende pneumatische Wanne gegeben. Als Anode finden Kohlenstäbe in einer Tonzelle, als Kathode eine Bleiplatte Verwendung. Die Tonzelle ist nach oben durch einen Korkstopfen abgedichtet, der in einer Durchbohrung ein gebogenes Glasrohr trägt, das mit einer Wasserstrahlpumpe in Verbindung steht zur Entfernung des an der Anode entwickelten Chlors. Unter Benutzung einer 110-Volt-Leitung wird ein Strom von 8 bis 10 Amp. durch die Lösung so lange geschickt als das Zinn in krystallisiertem Zustande abgeschieden wird. Kommt das Zinn schwammig und entwickeln sich an der Kathode Gasblasen, so muß man mit der Stromstärke zurückgehen. Schließlich hört die Zinnabscheidung nach 3—4 Tagen bei etwa 1,5 Amp. ganz auf. Es wird dann in eine Probe der Lösung eine Stunde lang Schwefelwasserstoff eingeleitet. Fällt kein Zinnsulfid mehr aus, wird die Lösung auf freier Flamme konzentriert und zuletzt im Vakuum völlig eingedampft. Das salzsaure Aminoaceton bleibt als halbfeste, steife Masse zurück. Ausbeute: Aus 100 g Isonitrosoaceton 120 g Amino-aceton-Chlorhydrat.

β-Methyl-β'-acetylpyrrol-α'-carbonsäure.

Die Angaben von Piloty[2]) finden wir bestätigt. Je nach der Menge des angewandten Alkalis entstehen drei Pyrrolderivate in verschiedenen Mengenverhältnissen:

1. Die β-Methyl-β'-acetylpyrrol-α'-carbonsäure;
2. Die isomere vermutliche 2,4-Dimethylpyrrol-3-glyoxylsäure.
3. Der Äthylester der isomeren Säure.

Von großem Einfluß auf die gesamte Ausbeute ist die Güte des verwandten Aminoacetons. Bei Anwendung von

[1]) B. **26**, 2200 (1893). [2]) B. **45**, 3749 (1912).

Digitized by Google

mehr Alkali findet eine Verschiebung der Reaktion zugunsten der Säure II statt.

Durchschnittliche Ausbeute bei einem Ansatz nach Piloty von 8,4 g Aminoaceton und 12,5 g Oxalaceton:

1,5—2 g Methyl-acetylpyrrol-carbonsäure,
0,5—1 g Äthylester der Säure II,
0,8—1 g isomere Säure II.

Äthylester der α-Ketosäure II.

1 g Kaliumsalz der Säure (281°) wird in möglichst wenig Wasser gelöst und mit 0,8 g (1 Mol) Diäthylsulfat sowie der volumengleichen Menge Alkohol versetzt. Man gibt noch einige Tropfen Sodalösung hinzu und schüttelt etwa 6 Stunden auf der Maschine. Hierauf kocht man $^1/_4$ Stunde am Wasserbad und versetzt mit viel Wasser. Beim Erkalten scheiden sich feine, weiße Nadeln vom Schmelzp. 124° ab, die aus wenig Alkohol oder besser Alkohol-Wasser umkrystallisiert werden. Ehrlichs Reaktion positiv. Ausbeute: 0,5 g Ester (50—55 Proc. d. Th.).

4,462 mg Subst.: 10,030 mg CO_2, 2,620 mg H_2O. — 6,398 mg Subst.: 0,4332 ccm N (19°, 723 mm). — 5,927 mg Subst.: 0,3925 ccm N (18°, 721 mm).

$C_{10}H_{13}O_3N$	Ber.	C 61,53	H 6,67	N 7,18
	Gef.	„ 61,31	„ 6,57	„ 7,50 7,37.

Methylester der β-Methyl-β'-acetylpyrrol-α'-carbonsäure (I).

Mit Hilfe von Diazomethan (aus Nitrosomethylurethan) kann der Methylester vom Schmelzp. 100° in schön krystallisiertem Zustand erhalten werden.

0,1209 g Subst.: 0,2638 g CO_2, 0,0678 g H_2O. — 0,1077 g Subst.: 7,4 ccm N (17,8°, 713,5 mm).

$C_9H_{11}O_3N$	Ber.	C 59,67	H 6,08	N 7,73
	Gef.	„ 59,53	„ 6,28	„ 7,57.

β-Methylpyrrol-1-phenyl-3-methyl-6-keto-dihydropyridazin (1,6).

Läßt man Phenylhydrazin in 50-proc. Eisessiglösung mehrere Stunden am kochenden Wasserbade unter Rückfluß auf die Pyrrolcarbonsäure (I) oder deren Ester einwirken, so entsteht über das intermediär gebildete Phenylhydrazon unter Lactamringschluß der Körper (S. 246). Beim Erkalten scheiden sich nach Zugabe von Wasser gelbe Prismen vom ungefähren Schmelzp. 292° (297° korr.) aus, die aus Alkohol umkrystallisiert werden. Aus 0,5 g Säure Ausbeute 0,3 g.

3,640 mg Subst.: 9,345 mg CO_2, 1,805 mg H_2O. — 3,896 mg Subst.: 0,6233 ccm N (16°, 712 mm).

$C_{14}H_{13}ON_3$	Ber.	C 70,29	H 5,44	N 17,57
	Gef.	„ 70,02	„ 5,55	„ 17,70.

Digitized by Google

Versuch zur Darstellung von Opsopyrrol aus β-β'-Methyl-acetylpyrrol-α'-carbonsäure.

1 g Säure wird mit Hydrazinhydrat und Natriumalkoholat in üblicher Weise durch sechsstündiges Erhitzen im Bombenrohr auf 180° zu reduzieren versucht. Bei der üblichen Verarbeitung ging nur wenig Opsopyrrol über, in der Hauptsache bleibt im Destillationskolben bei der Wasserdampfdestillation ein in schönen weißen Nadeln krystallisierender Körper zurück. Sublimiert ab 400°.

3,545 mg Subst.: 7,625 mg CO_2, 1,740 mg H_2O. — 3,415 mg Subst.: 0,7801 ccm N (16°, 716 mm).

$C_8H_9ON_3$	Ber.	C 58,89	H 5,52	N 25,76
	Gef.	„ 58,66	„ 5,49	N 25,42.

β-Methyl-β'-acetylpyrrol (III).

a) *Durch Brenzreaktion.* 2 g gut getrocknete Säure I werden in einem Schwertkolben möglichst schnell zum Schmelzen gebracht und bei etwa 50 mm Druck überdestilliert. Das erstarrte Destillat wird mit Äther aufgenommen und mit verd. Natronlauge gut ausgeschüttelt zur Trennung von unzersetzt übergegangener Säure. Nach dem Verdunsten des Äthers wird der Rückstand aus Ligroin umkrystallisiert. Weiße Prismen vom Schmelzp. 117°. Ehrlichs Reaktion positiv. Ausbeute: 0,4 g.

b) *Durch CO_2-Abspaltung im Druckrohr.* 2 g Methyl-acetylpyrrol-carbonsäure werden in 10-proc. NaOH gelöst und im Bombenrohr 2 Stunden auf 140° erhitzt. Das gebildete Methyl-acetylpyrrol krystallisiert im Bombenrohr beim Erkalten aus und wird abfiltriert. Umkrystallisieren aus Ligroin. Schmelzp. 117°. Ausbeute: 0,9—1 g = 60—70 Proc. d. Th.

In der alkalischen Lösung befindet sich bisweilen noch ein Rest der isomeren Säure II, die durch Alkalien keine Zersetzung erleidet und mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt werden kann.

3,010 mg Subst.: 7,510 mg CO_2, 2,020 mg H_2O. — 4,202 mg Subst.: 0,441 ccm N (17°, 715 mm).

C_7H_9ON	Ber.	C 68,29	H 7.32	N 11,38
	Gef.	„ 68,05	„ 7,50	„ 11,62.

β-Methyl-β'-äthylpyrrol.

1 g Methyl-acetylpyrrol wird mit 0,527 g Natrium in 7 ccm abs. Alkohol gelöst und mit 0,5 g Hydrazinhydrat im

Digitized by Google

Druckrohr 8 Stunden auf 160—180° erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit Wasserdampf destilliert; das entstandene Methyl-äthylpyrrol geht als helles Öl über. Der Inhalt der Vorlage wird mit Äther aufgenommen, mit wenig Natriumsulfat getrocknet und der Äther im Vakuum weggenommen. Zurück bleibt das Methyl-äthylpyrrol, ein schwach riechendes, leicht gelb gefärbtes Öl, das eine intensiv blaustichige Ehrlich-Reaktion gibt. Es ist an der Luft sehr beständig; es bildet kein Pikrat, dagegen ein amorphes Quecksilbersalz. Ausbeute etwa 0,1—0,2 g. Die Ausbeute erhöhte sich bei einem Ansatz im Autoklaven unter sonst gleichen Bedingungen wie oben wesentlich.

Angewandte Mengen: 21 g Methylacetylpyrrol, 12 g Natrium in 150 ccm Alkohol gelöst, 11,3 g Hydrazinhydrat.

Ausbeute: theoretisch 18,7 g; Gef. 12,5 g = 70 Proc. d. Th.

Beim größten Ansatz wurde bei Verarbeitung von 80,6 g Methylacetylpyrrol 48 g reines Opsopyrrol erhalten, das in Kältemischung gebracht, restlos erstarrte. Der höchste Schmelzpunkt war + 3°.

Isomere Säure (II) *und ihre Überführung in „Iso-opsopyrrol."*[1])

Durch Decarboxylierung der Säure II vom Schmelzp. 281° entsteht ein Körper vom Schmelzp. 88—89°, der bei der Analyse folgende, auf einen Dimethylpyrrolaldehyd oder ein Isomeres stimmende Zahlen gab:

3,501 mg Subst.: 8,758 mg CO_2, 2,266 mg H_2O. — 4,437 mg Subst.: 0,449 ccm N (18°, 719 mm).

C_7H_9ON	Ber.	C 68,29	H 7,32	N 11,38
	Gef.	„ 68,22	7,24	„ 11,25.

Nach Wolff-Kishner reduziert ergab sich ein farbloses Öl von der Zusammensetzung $C_7H_{11}N$. Siedep. 74—75° bei 11 mm Druck. Ausbeute etwa 70 Proc.

2,046 mg Subst.: 5,788 mg CO_2, 1,822 mg H_2O.

$C_7H_{11}N$	Ber.	C 77,07	H 10,09
	Gef.	„ 77,15	„ 9,97.

Das Iso-opsopyrrol gibt mit Diazobenzolsulfosäure einen gelben Azofarbstoff, der zwischen 240 und 250° schmilzt. Konstant getrocknet bei 100° über P_2O_5.

[1]) Das mit Opsopyrrol isomere Pyrrol-Homologe ist hier der Einfachheit halber so bezeichnet.

Digitized by Google

6,407 mg Subst.: 0,814 ccm N (14°, 717 mm). — 0,1112 g Subst.: 0,0892 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{15}O_3N_3S$ (Monoazofarbstoff)	Ber.	N 14,33	S 10,92
	Gef.	„ 14,24	„ 11,02.

Mit dem Iso-opsopyrrol wurden die Kondensationsversuche, die beim Opsopyrrol zu Porphyrin führten, ebenfalls durchgeführt, aber ohne jeden Erfolg.

Synthese des Ätioporphyrins (Schmetterlinge).

Methyläthylpyrrol wurde mit Ameisensäure im Bombenrohr eine Stunde lang auf 160° erhitzt und der Röhreninhalt nach dem Abkühlen in der üblichen Weise auf Porphyrin verarbeitet. Das Porphyrin krystallisierte in typischen Schmetterlingen.

2,901 mg Subst.: 8,616 mg CO_2, 2,058 mg H_2O. — 3,601 mg Subst.: 0,3822 ccm N (16°, 722 mm).

$C_{31}H_{36}N_4$	Ber.	C 80,10	H 7,81	N 12,08
$C_{32}H_{38}N_4$	Ber.	„ 80,28	„ 8,01	„ 11,71
	Gef.	„ 81,00	„ 7,94	„ 11,91.

Auch spektroskopisch war vollständige Übereinstimmung mit Ätioporphyrin anderer Herstellung vorhanden. Die Bildung des Porphyrins tritt auch ein, wenn man Opsopyrrol mit Tetramethylglyoxal, Glyoxylacetal und wenig konz. HCl auf 100° erhitzt. Krystallform: Schmetterlinge.

Opsopyrrolmethen.

Opsopyrrol, mit einem Überschuß von Ameisensäure kondensiert, färbt sich schon in der Kälte grünlich-gelb. Beim Erhitzen tritt Farbvertiefung ein; nach 1—2 Minuten geht die Farbe in intensiv Rot über. In diesem Stadium wird hauptsächlich Methenspektrum beobachtet, daneben erscheint langsam ein Streifen in Rot, Porphyrinspektrum ist aber nicht zu beobachten. Wir unterbrechen nach Beginn des roten Stadiums und versetzen mit Überchlorsäure. Es entsteht eine einheitliche gelbe Krystallisation des Perchlorats. Das Perchlorat ist schwer umzukrystallisieren, weshalb wir die Überchlorsäure durch Bromwasserstoffsäure ersetzten. Das Bromhydrat läßt sich leicht aus Eisessig umkrystallisieren, zweierlei Krystallformen treten auf; büschelförmig angeordnete Nadeln neben

Digitized by Google

rechteckigen Blättchen. Zur Analyse wurde bei 100° zur Gewichtskonstanz getrocknet.

4,015 mg Subst.: 8,520 mg CO_2, 2,390 mg H_2O. — 9,308 mg Subst.: 5,610 mg AgBr.

$C_{15}H_{21}N_2Br$	Ber.	C 58,25	H 6,80	N 9,06	Br 25,89
	Gef.	„ 57,88	„ 6,66	„ 9,21	„ 25,65.

Alle Versuche, das Methen in Porphyrin überzuführen, schlugen fehl, nur die Reduktion mit Zinkstaub–Eisessig in der Hitze gab Porphyrin.

Bromierung des Methenbromhydrats.

Diese gelingt bei etwa 30—40° in Eisessiglösung mit einem geringen Überschuß der berechneten Menge von Brom. Das Dibromid krystallisiert in roten Nadeln aus. Ausbeute: 90 Proc. d. Th. Der Körper hat keinen scharfen Schmelzpunkt und zersetzt sich ab 150° langsam. Die freie Base in üblicher Weise gewonnen krystallisiert in Nadeln. Schmelzp. 175—176°. Mischschmelzpunkt mit dem Methen aus Hämo-carbäthoxy-pyrrol derselbe.

HBr-Salz: 5,904 mg Subst.: 0,327 ccm N (20°, 717 mm). — 6,438 mg Subst.: 7,778 mg AgBr.

$C_{15}H_{19}N_2Br_3$	Ber.	N 6,00	Br 51,39
	Gef.	„ 6,09	„ 51,41.

Freie Base: 4,274 mg Subst.: 7,295 mg CO_2, 2,02 mg H_2O.

$C_{15}H_{16}N_2Br_2$	Ber.	C 46,63	H 4,66	N 7,25
	Gef.	„ 46,55	„ 5,29	„ 6,97.

Beim Zusammenschmelzen des Dibromids mit dem HBr-Salz des carbäthoxylierten Kryptopyrrol-carbonsäuremethens entweicht stark HBr; es bildet sich Porphyrin. Nähere Mitteilung erfolgt später.

Einwirkung von Sulfurylchlorid auf Pyrrole.

2,5-Diformyl-4-chlor-3-carbäthoxypyrrol (VIII).

6 g 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol werden in etwa 175 ccm abs. Äther gelöst und unter Eiskühlung tropfenweise mit 24,5 g Sulfurylchlorid (5 Mol) versetzt. Hierauf läßt man einen halben Tag stehen. Die rot gefärbte, ätherische Lösung wird dann auf zerkleinertes Eis gegossen und nach Lösung

Digitized by Google

des Eises wiederholt mit Wasser gut durchgewaschen zur Entfernung der Säuren. Nachdem der Äther vertrieben ist, wird der Rückstand mit Wasserdampf behandelt. HCl-Abspaltung tritt ein und die Substanz nimmt ein harziges Aussehen an. Die schmierige Masse wird mehrmals mit viel Wasser ausgekocht und filtriert. Beim Erkalten fällt ein weißer, in Nadeln krystallisierter Niederschlag aus, der aus Wasser umkrystallisiert wird. Schmelzp. 131°. Ehrlichs Reaktion negativ. Ziemlich leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Aceton, schwerer in Wasser. Ausbeute etwa 3 g = 30—35 Proc. d. Th.

0,1114 g Subst.: 0,1924 g CO_2, 0,0345 g H_2O. — 0,0979 g Subst.: 5,6 ccm N (18°, 718 mm) — 0,2068 g Subst.: 0,1292 g AgCl.

$C_9H_8O_4NCl$	Ber.	C 47,06	H 3,48	N 6,10	Cl 15,47
	Gef.	„ 47,10	„ 3,47	„ 6,34	„ 15,46.

2,5-Diformyl-4-chlor-3-carbonsäurepyrrol (IX).

25 g Sulfurylchlorid (5 Mol) läßt man auf 5 g 2,5-Dimethyl-3-carbonsäurepyrrol unter denselben Bedingungen einwirken wie eben beschrieben (VIII). Die entstandene Säure wird zuerst mit Wasser, dann mit Blutkohle und Wasser umkrystallisiert. Sie fällt rein weiß in Nadeln aus, die sich über 237° zersetzen. Ehrlichs Reaktion negativ. Ausbeute etwa 2,5 g = 38 Proc. d. Th.

0,1080 g Subst.: 0,1646 g CO_2, 0,0238 g H_2O. — 0,1145 g Subst.: 7,4 ccm N (16°, 714 mm). — 0,1897 g Subst.: 0,1354 g AgCl.

$C_7H_4NO_4Cl$	Ber.	C 41,69	H 1,99	N 6,95	Cl 17,62
	Gef.	„ 41,57	„ 2,47	„ 7,17	„ 17,65.

2,4-Di-(trichlor-methyl)-3,5-dicarbäthoxypyrrol (X).

Man läßt auf 15 g 2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol, das in 250 ccm abs. Äther aufgeschlämmt ist, 51 g Sulfurylchlorid (6 Mol) unter denselben Bedingungen, wie vorher beschrieben, einwirken. Nach Wegdampfen des Äthers bleibt ein zähes Öl zurück, das sofort aus Alkohol-Wasser umkrystallisiert wird. Die Ausbeute ist ziemlich quantitativ. Als erste Krystallisation werden etwa 24 g Hexachlorpyrrol gewonnen, was etwa 86 Proc. d. Th. entspricht. Der Körper ist weiß und körnig krystallisiert. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform,

Digitized by Google

unlöslich in Wasser. Schmelzp. 72°. Ehrlich negativ. Die Krystalle sind außerordentlich gut ausgebildet.

0,1625 g Subst.: 0,1920 g CO_2, 0,0441 g H_2O. — 0,1817 g Subst.: 5,1 ccm N (17,9°, 718 mm). — 0,1444 g Subst.: 0,2773 g AgCl.

$C_{12}H_{11}NO_4Cl_6$	Ber.	C 32,29	H 2,47	N 3,14	Cl 47,76
	Gef.	„ 32,23	„ 3,03	„ 3,14	„ 47,51.

Mol.-Gew.: 446, Gef. 420.

OC_2H_5-Bestimmung nach Zeisel: 3,932 mg Subst.: 4,090 mg AgJ.

OC_2H_5 Ber. 20,18 Gef. 19,97.

Herr Professor Steinmetz hatte die Liebenswürdigkeit, das Präparat einer eingehenden krystallographischen Untersuchung zu unterziehen und wir teilen seine Befunde hier mit:

Monoklin prismatisch; $a:b:c = 1{,}4041:1:1{,}6005$; $\beta = 111° 20'$.

Beobachtete Formen: *a* {100}, *c* {001}, *ϱ* {101}, *m* {110}, *o* {111}, *ω* {111}.

Die Krystalle wurden wiederholt aus 90-proc. Alkohol im Temperaturgefälle von 40—20° umkrystallisiert. Dabei bilden sich bis nahezu cm-große Krystalle, zumal wenn die Krystallisation durch Anwesenheit von Schmieren verzögert wird; je reiner die Substanz ist, um so kleiner werden im allgemeinen die Kryställchen. Unter den Fraktionen befinden sich immer nur wenige einfache Krystalle, Fig. 1 u. 2, weitaus die Mehrzahl besteht aus Zwillingsindividuen. Die einfachen Krystalle sind meist langprismatisch nach *m*, Fig. 1, seltener entsteht ein mehr spitzpyramidaler Habitus durch gleichzeitige große Entwicklung von *ω*, Fig. 2,

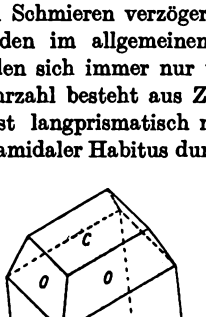


Fig. 1.

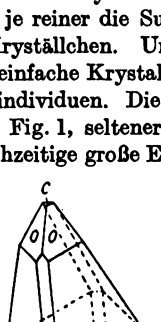


Fig. 2.

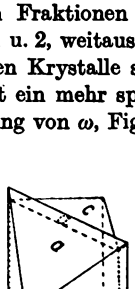


Fig. 3.

an dem *o* nur klein ausgebildet ist, während an dem Habitus „1" *o* und *ω* so ziemlich im „Gleichgewicht" erscheinen. Die Flächen *a* und *ϱ* sind stets schmal und fehlen häufig; *c* ist an den spitzpyramidalen Formen klein, sonst wohl ausgebildet.

Digitized by Google

Die Zwillinge zeigen eine prismatische Entwicklung nach ω, dessen Abstumpfungsfläche ϱ die Zwillingsebene bildet. Oft erscheinen die Zwillinge anscheinend rhombisch (hemimorph), indem die beiden Individuen der Kombination ω, a, c vollkommen symmetrisch miteinander verwachsen sind; häufiger aber sind Einschaltungen von Zwillingslamellen, Fig. 3, oft mehrfach wiederholt; manchmal treten auch die Flächen von o noch auf. Infolge des häufigen Vorhandenseins von solchen Lamellen erscheint die Mehrzahl der Krystalle zwischen gekreuzten Nicols in jeder Stellung beim Drehen hell.

	Berechnet	Beobachtet	
$c:a = (001):(100) =$	—	*68° 40′	Keine deutliche Spaltbarkeit.
$m:a = (110):(100) =$	—	*52 36	
$m:c = (110):(001) =$	77° 14′	77 15	
$\varrho:a = (10\bar{1}):(100) =$	50 10	50 20	Ebene der opt. Achsen {010}; spitze Bisektrix im spitzen β vermutlich näher an der a- als an der c-Achse.
$r:a = (101):(100) =$	31 46	—	
$o:a = (111):(100) =$	49 32	49 38	Optisch negativ.
$o:c = (111):(001) =$	52 19	52 16	
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	80 16	80 30	
$o:m = (111):(110) =$	24 55	—	
$\omega:a = (\bar{1}11):(\bar{1}00) =$	66 $10^1/_2$	66 05	
$\omega:c = (\bar{1}11):(001) =$	72 14	72 10	
$\omega:\varrho = (\bar{1}11):(\bar{1}01) =$	—	*50 52	
$\omega:m = (\bar{1}11):(\bar{1}10) =$	30 32	—	
$= (\bar{1}11):(110) =$	68 13	68 10	
$a:a = (100):(\underline{\bar{1}00}) =$	79 40	79 37	

Einwirkung von starker Kalilauge auf hexachloriertes Pyrrol X.

In einem Erlenmeyerkolben werden 5 g der Substanz mit etwa 20 ccm Kalilauge 2 : 3 auf dem Wasserbade auf 60—70° erhitzt. Sehr bald tritt Dunkelfärbung ein, die Lösung riecht nach Chloroform und dann nach Carbylamin, das sich plötzlich stürmisch entwickelt. Gleichzeitig scheidet sich Kaliumchlorid ab. Bei längerem Erhitzen entwickelt sich Ammoniak. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich wenig Öl ab, das mit Äther ausgezogen wird. Beim Verdampfen des Äthers bleiben weiße Nadeln vom Schmelzp. 187° zurück, die aus Ligroin umkrystallisiert werden. Die Menge war aber so gering, daß eine Identifizierung bisher nicht möglich war.

Darstellung eines Pentachlor-oxypyrrols.

1. 1 g Hexachlorpyrrol (1 Mol) wird in etwa 8—10 ccm Eisessig gelöst und tropfenweise zu einer Chromsäure–Eisessig-

Digitized by Google

lösung, enthaltend 0,45 g CrO_3 (2 Mol) zugegeben. Zunächst entsteht eine Braunfärbung, die nach Erhitzen am kochenden Wasserbade in Grün umschlägt. Hierauf verdünnt man mit dem dreifachen Volumen Wasser. Es scheidet sich ein Öl ab, das nach einiger Zeit erstarrt. Umkrystallisieren aus Eisessig-Wasser. Ehrlich negativ. Starke, prismatische Nadeln vom Schmelzp. 110°.

Aus einem Ansatz von 6,2 g Ausgangsmaterial wurden 5,5 g Endprodukt gewonnen.

0,1334 g Subst.: 0,1641 g CO_2, 0,0330 g H_2O. — 0,1800 g Subst.: 5,6 ccm N (14,9°, 719 mm). — 0,1562 g Subst.: 0,2631 g AgCl.

$C_{12}H_{12}NO_5Cl_5$	Ber.	C 33,68	H 2,81	N 3,28	Cl 41,52
	Gef.	„ 33,55	„ 2,77	„ 3,49	„ 41,67.

Mikro-Zeisel-Bestimmung: 4,859 mg Subst.: 5,396 mg AgJ.
OC_2H_5 Ber. 21,05 Gef. 21,30.
Mol.-Gew.: Ber. 427,5; Gef. 405.

2. Das Pentachlor-oxypyrrol kann außerdem noch durch Einwirken von konz. Salpetersäure in der Kälte dargestellt werden. Zu diesem Zweck werden 5 g Hexachlorpyrrol mit 20—30 ccm konz. Salpetersäure übergossen und zwei Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehengelassen. Allmählich löst sich das Hexachlorpyrrol auf und das Pentachlor-oxypyrrol fällt aus. Nach Verdünnen mit Wasser wird ausgeäthert und das Produkt nach Verdampfen des Äthers aus Ligroin umkrystallisiert. Schmelzp. 110°. Mischschmelzpunkt mit dem unter 1. erhaltenen Körper zeigte keine Depression.

3. In konz. Schwefelsäure löst sich das Hexachlorpyrrol auf unter Bildung des Pentachlor-oxypyrrols. Isolierung wie unter 2. angegeben.

2-Oxymethyl-4-methyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol (XI).

Man trägt in die Lösung von 1 g Hexachlorpyrrol in Eisessig nach und nach 0,9 g Zinkstaub (6 Mol) ein, wobei sich das Reaktionsgemisch stark erwärmt. Die Reaktion wird auf dem siedenden Wasserbade zu Ende geführt und dann von kleinen Resten Zink filtriert. Nach dem Erkalten wird mit Wasser auf das dreifache Volumen verdünnt. Es fällt ein weißer, in prismatischen Nadeln krystallisierender Körper aus, der nach einigem Stehen abfiltriert und gut ausgewaschen wird. Man krystallisiert ihn aus Wasser und dann aus wenig Alkohol um. Schmelzp. 116°. Ehrlichs Reaktion negativ.

Digitized by Google

Ausbeute 0,4 g = 70 Proc. d. Th. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Chloroform, Eisessig; schwerer in Ligroin und Wasser.

3,780 mg Subst.: 7,855 mg CO_2, 2,340 mg H_2O. — 0,1282 g Subst.: 6,3 ccm N (15°, 718 mm).

$C_{12}H_{17}O_5N$	Ber.	C 56,44	H 6,72	N 5,49
	Gef.	„ 56,67	„ 6,92	„ 5,50.

Mol.-Gew.: Ber. 255; Gef. 258.

2,4-Dimethyl-3,5-dicarbäthoxypyrrol + 2 Mol Sulfurylchlorid.

5 g Knorrsches Pyrrol werden in 80 ccm Äther aufgeschlämmt und in bekannter Weise mit 5,7 g Sulfurylchlorid = 2 Mol versetzt. Es wird über Nacht stehen gelassen, die dunkel gefärbte Lösung von unverändertem Ausgangsmaterial abfiltriert und nach Reinigung verdampft. Man krystallisiert aus Ligroin und dann aus wenig Alkohol um. Prismatische Nadeln, die zu starken Bündeln angeordnet sind. Schmelzp. 142°. Der Körper ist schwer analysenrein zu bekommen, aus diesem Grunde stimmten die Analysenwerte bis jetzt auf keine Theorie sicher.

(2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrryl)-(3-carbäthoxy-4-methyl-5-chlorpyrryl)-methen-chlorhydrat (XIV).

1 g 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol wird in 25 ccm abs. Äther gelöst und in der üblichen Art 1,6 g Sulfurylchlorid = 2 Mol zugegeben. Wenn fast alles Sulfurylchlorid zugetropft ist, wird die dunkle, aber klare Lösung trüb und scheidet gleich darauf einen hochrot gefärbten Niederschlag aus, der nach einigem Stehen abgesaugt wird. Man wäscht mit Äther mehrmals nach und krystallisiert aus Chloroform-Petroläther und dann aus Aceton um. Feine dünne, rot gefärbte Nädelchen mit einem Stich ins Blaue. Schmelzp. 143°. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, etwas schwerer in Aceton, sehr schwer in Äther und Ligroin, unlöslich in Wasser. Ausbeute aus 5 g 2,8 g Methenchlorhydrat = 23—24 Proc. d. Th.

3,745 mg Subst.: 7,425 mg CO_2, 2,035 mg H_2O. — 5,406 mg Subst.: 0,3361 ccm N (18°, 723 mm). — 0,1284 g Subst.: 0,0886 g AgCl.

$C_{16}H_{22}O_4N_2Cl_2$	Ber.	C 53,86	H 5,49	N 6,98	Cl 17,70
	Gef.	„ 54,07	„ 6,08	„ 6,93	„ 17,07.
			5,82		

Digitized by Google

Einwirkungsprodukte von Phenylschwefelchlorid auf trisubstituierte Pyrrole.

1. 2,4-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol-5-phenylsulfid.

0,45 g Pyrrol wird in 15 ccm abs. Äther gelöst und unter ständigem Umschütteln 0,4 g (1 Mol) Phenylschwefelchlorid mit 5 ccm Äther verdünnt zutropfen gelassen. Es tritt sofort Reaktion unter leichter Erwärmung und Farbvertiefung ein. Die ätherische Lösung wird dann durch Waschen mit Sodalösung von der entstandenen Salzsäure befreit und hierauf der Äther vertrieben. Der Rückstand ist hell rosa und wird aus Alkohol–Wasser umkrystallisiert. Rosa Nadeln vom Schmelzpunkt 111°. Ehrlichs Reaktion in der Hitze positiv. Ausbeute fast quantitativ.

0,1446 g Subst.: 0,3446 g CO_2, 0,0821 g H_2O. — 0,1655 g Subst.: 7,8 ccm N (17,5°, 718 mm). — 0,2165 g Subst.: 0,1839 g Bariumsulfat.

$C_{15}H_{17}O_2NS$	Ber.	C 65,45	H 6,18	N 5,09	S 11,64
	Gef.	„ 65,00	„ 6,35	„ 5,23	„ 11,67.

2. 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-phenylsulfid.

Dieser Körper entsteht unter genau denselben Bedingungen wie der soeben beschriebene. Er ist weiß krystallisiert in Nadeln vom Schmelzp. 157°. Ehrlichs Reaktion in der Hitze positiv. Ausbeute beinahe Theorie.

0,1640 g Subst.: 0,3917 g CO_2, 0,0909 g H_2O. — 0,1535 g Subst.: 7,4 ccm N (18°, 718 mm). — 0,2089 g Subst.: 0,1772 g Bariumsulfat.

$C_{15}H_{17}O_2NS$	Ber.	C 65,45	H 6,18	N 5,09	S 11,64
	Gef.	„ 65,14	„ 6,20	„ 5,34	„ 11,65.

3. 2,5-Dimethyl-3-carbäthoxypyrrol-4-phenylsulfid.

Darstellung analog den beschriebenen Produkten. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 143°; Ehrlich in der Hitze positiv; Ausbeute fast theoretisch.

0,1734 g Subst.: 0,4128 g CO_2, 0,0957 g H_2O. — 0,1682 g Subst.: 8,0 ccm N (17,6°, 717 mm). — 0,1938 g Subst.: 0,1664 g Bariumsulfat.

$C_{15}H_{17}O_2NS$	Ber.	C 65,45	H 6,18	N 5,09	S 11,64
	Gef.:	„ 64,93	„ 6,18	„ 5,27	„ 11,79.

Einwirkung von 2 Mol Sulfurylchlorid auf 2-Methyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.[1])

1 g Pyrrol wird in 20 ccm abs. Äther gelöst und bei 0° mit 1,4 g Sulfurylchlorid tropfenweise versetzt. Man läßt das

[1]) Diese und die folgenden Versuche sind von Herrn Friedrich ausgeführt.

Digitized by Google

Reaktionsgemisch über Nacht stehen und saugt dann die ausgefallenen weißen Nadeln von XV ab. Umkrystallisieren aus Äther-Petroläther. Schmelzp. 130° (korr.).

5,009 mg Subst.: 10,535 mg CO_2, 3,195 mg H_2O. — 2,600 mg Subst.: 0,147 ccm N (21°, 729 mm). — 3,763 mg Subst.: 2,250 mg AgCl.

$C_{11}H_{16}NClO_2$	Ber.	C 57,52	H 7,03	N 6,10	Cl 15,45
	Gef.	„ 57,36	„ 7,14	„ 6,30	„ 14,79.

Wird der weiße Körper längere Zeit mit Wasser verkocht, so bildet sich unter Formaldehyd-Entwicklung das Bis-(3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrryl)-methan, das durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.

Einwirkung von 3 Mol Sulfurylchlorid.

1 g desselben Pyrrols wird in 20 ccm abs. Äther gelöst und bei 0° mit 2,08 g Sulfurylchlorid tropfenweise versetzt. Man läßt nun über Nacht stehen, wäscht den Äther einige Male mit Eiswasser aus und verdampft denselben. Das zurückbleibende zähe Öl wird nun mit Alkohol–Wasser einige Zeit ausgekocht, das Öl löst sich unter HCl-Entwicklung. Darauf wird die wäßrige Lösung ausgeäthert und aus dem Äther mit etwa 10-proc. NaOH die Säure ausgezogen. Die Lösung der Säure in Natronlauge wird nun mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei die Säure in weißen Nadeln krystallisiert ausfällt. Umkrystallisieren aus Chloroform-Petroläther. Schmelzp. 211° (korr.).

4,329 mg Subst.: 9,325 mg CO_2, 2,615 mg H_2O. — 3,220 mg Subst.: 0,189 ccm N (21°, 723 mm).

$C_{11}H_{15}O_4N$	Ber.	C 58,63	H 6,72	N 6,22
	Gef.	„ 58,75	„ 6,76	„ 6,48.

Der rückständige Äther wird einige Male mit Wasser gewaschen und sodann verdampft. Es bleibt ein hellgelbes Öl zurück, das des öfteren mit viel Wasser ausgekocht wird. Aus der wäßrigen Lösung krystallisiert beim Erkalten in schönen Nadeln das 2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol[1]) aus. Ausbeute 0,7—0,8 g Säure; 0,1 g Aldehyd. Schmelzp. bei 90° (korr.).

---

[1]) Vgl. A. 447, 161 (1926).

Digitized by Google

Pyrokoll aus 2-Carbonsäure-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.

0,5 g Säure werden mit 7 g Essigsäureanhydrid und 0,5 g wasserfreiem Natriumacetat 12 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Sodann wird das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Wasser zersetzt, wobei das Pyrokoll in schwach gelb gefärbten Nadeln ausfällt. In Ligroin und Wasser unlöslich. Umkrystallisiert aus Alkohol–Wasser. Schmelzp. 150° (korr.).

3,239 mg Subst.: 0,197 ccm N (20°, 723 mm).

$C_{22}H_{26}N_2O_6$ Ber. N 6,76 Gef. N 6,74.

Opsocarbäthoxypyrrol.

Die Carbonsäure wurde im Schwertkolben im Ölbad auf 215—220° erhitzt und nach dem Abklingen der heftigen Kohlensäureentwicklung das gebildete Opsocarbäthoxypyrrol unter Anwendung des Vakuum (11 mm) bei 135—145° destilliert. Es ging ein hellgelbes Öl über, das bei Eiskühlung zu einer farblosen krystallisierten Masse erstarrte. Die Ehrlichsche Aldehydreaktion ist zuerst rot, später blauviolett. Aus Alkohol–Wasser umkrystallisierbar. Schmelzp. 25°.

5,650 mg Subst.: 13,520 mg CO_2, 4,295 mg H_2O. — 7,650 mg Subst.: 0,538 ccm N (20°, 715 mm).

$C_{10}H_{15}O_2N$	Ber.	C 66,25	H 8,35	N 7,73
	Gef.	„ 65,78	„ 8,51	„ 7,71.

2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbonsäurepyrrol.

1 g Opsocarbäthoxypyrrol wurden in 5 ccm Chloroform gelöst und 2 ccm wasserfreie Blausäure zugegeben. Darauf wurde bis zur Sättigung trocknes Salzsäuregas durchgeleitet, 12 Stunden stehengelassen und das Chloroform bei gewöhnlicher Temperatur im Vakuum abdestilliert, wobei das Iminchlorid sich krystallisiert abschied. Dieses wurde, ohne isoliert zu werden, durch längeres Kochen mit verd. Natronlauge unter gleichzeitiger Verseifung des Carbäthoxyrestes zerlegt. Die alkalische Lösung wurde unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei die Aldehydcarbonsäure krystallisiert ausfällt. Aus Alkohol-Wasser umkrystallisierbar. Schmelzp. 199° unter Zersetzung und Porphyrinbildung. Mischschmelzpunkt mit Aldehydcarbonsäure, die aus dem carbäthoxylierten Aldehyd durch Verseifung erhalten war, gab keine Depression. Ausbeute 90 Proc.

Digitized by Google

Brom-Carbäthoxy-opso-pyrrol.

0,2 g Opsocarbäthoxypyrrol wurden in wenig Eisessig gelöst und unter Kühlung 0,1 g Brom in 0,5 ccm Eisessig zugegeben. Unter starker Bromwasserstoffentwicklung krystallisierte der Bromkörper nach kurzem Stehen aus. Umkrystallisiert aus Eisessig–Wasser. Schmelzp. 103° (korr.). Mischschmelzpunkt mit dem auf S. 273 beschriebenen Körper ergibt keine Depression. Ausbeute 90 Proc. d. Th.

Darstellung von Opsopyrrol.

a) durch Erhitzen mit Jodwasserstoff-Eisessig.

1 g Säure wurde in 6 ccm Eisessig und 3 ccm Jodwasserstoffsäure (S = 1,49) eine Stunde lang im siedenden Wasserbad erhitzt. Die Lösung wird sodann mit Phosphoniumjodid entfärbt und im Vakuum abdestilliert. Die abdestillierte Mischung ist zur Verseifung immer wieder zu brauchen. Das im Kolben zurückbleibende Produkt wird mit Sodalösung versetzt und mit Wasserdampf behandelt. Das Destillat, das stark nach Opsopyrrol riecht, wird ausgeäthert und der Äther verdampft, wobei ein Öl zurückbleibt, das mit Diazobenzolsulfosäure gekuppelt einen blauen Azofarbstoff und mit Ameisensäure im siedenden Wasserbad erhitzt, Porphyrin ergibt.

b) durch Erhitzen mit verd. Natronlauge im Bombenrohr.

5 g Säure wurden mit 50 ccm etwa 10-proc. NaOH im Bombenrohr mit Silbereinsatz 2 Stunden lang auf 160° erhitzt. Das Produkt wird einer Wasserdampfdestillation unterworfen, das Destillat ausgeäthert, der Äther mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und verdampft. Das zurückbleibende, stark nach Opsopyrrol riechende Öl gibt einen blauen Azofarbstoff und mit Ameisensäure behandelt Porphyrin. Es siedet bei 74—75° bei 11 mm. Ausbeute 50—60 Proc.

Nitril aus 2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.

0,3 g Oxim[1]) werden mit 6 ccm Essigsäureanhydrid und 0,2 g wasserfreiem Natriumacetat 45 Minuten lang unter Rück-

[1]) A. 447, 161 (1926).

Digitized by Google

fluß gekocht. Die hellgelbe Lösung wird nun in Wasser gegossen und nach Auflösung des Anhydrids bleibt das Nitril als krystallisierter Niederschlag zurück. Umkrystallisiert aus Alkohol–Wasser. Schmelzp. 131° (korr.).

4,536 mg Subst.: 10,595 mg CO_2, 2,800 mg H_2O. — 3,171 mg Subst.: 0,388 ccm N (21°, 713 mm).

$C_{11}H_{14}O_2N_2$	Ber.	C 64,07	H 6,80	N 13,60
	Gef.	„ 63,70	„ 6,91	„ 13,33.

Das Nitril soll gelegentlich für Di-pyrrylketon-Synthesen Verwendung finden.

Verseifung zur Aldehydcarbonsäure.

1 g 2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol wird mit 50 ccm etwa 10-proc. Natronlauge 10 Minuten lang gekocht. Die Lösung wird unter Eiskühlung mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei die Aldehydcarbonsäure in weißen Nadeln ausfällt. Umkrystallisiert aus Alkohol–Wasser. Schmelzp. 199° (korr.) u. Z. u. Porphyrinbildung. Ausbeute = 0,7 g = 76 Proc.

4,438 mg Subst.: 9,790 mg CO_2, 2,520 mg H_2O. — 5,281 mg Subst.: 0,384 ccm N (21°, 717 mm).

$C_9H_{11}O_3N$	Ber.	C 59,64	H 6,12	N 7,73
	Gef.	„ 60,16	„ 6,35	„ 7,96.

Verseifung zur Dicarbonsäure.

5 g Carbäthoxycarbonsäure werden mit einer Lösung von 3 g Natronlauge in 50 ccm Wasser etwa 30 Minuten lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird unter Eiskühlung mit verd. Schwefelsäure angesäuert, wobei die Dicarbonsäure sich abscheidet. Diese wird abfiltriert und säurefrei gewaschen. Die Dicarbonsäure läßt sich entweder aus Chloroform–Petroläther oder Alkohol–Wasser umkrystallisieren. Schmelzp. 222° (korr.) unter Zersetzung und Porphyrinbildung. Ausbeute fast quantitativ.

2,764 mg Subst.: 0,180 ccm N (20°, 718 mm)

$C_9H_{11}O_4N$	Ber.: N 7,10	Gef.: N 7,16.

Digitized by Google

Bromierung der Carbäthoxy-carbonsäure zu 2-Brom-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.

0,2 g Säure werden in 1 ccm Eisessig gelöst und mit 2 ccm einer Lösung, die 3,7 g Brom auf 100 ccm Eisessig enthält, versetzt. Man hält nun die Lösung etwa eine Stunde lang auf 60°, wobei Kohlensäure- und Bromwasserstoffentwicklung auftritt. Es wird nun vorsichtig mit Wasser versetzt, wobei der Bromkörper in weißen Blättchen auskrystallisiert. Umkrystallisiert aus Eisessig–Wasser. Ausbeute 62 Proc. Schmelzp. 103° (korr.).

4,506 mg Subst.: 7,670 mg CO_2, 2,320 mg H_2O. — 4,100 mg Subst.: 0,215 ccm N (21°, 708 mm). — 3,831 mg Subst.: 2,790 mg AgBr.

$C_{10}H_{14}O_2NBr$	Ber.	C 46,15	H 5,43	N 5,38	Br 30,73
	Gef.	„ 46,42	„ 5,76	„ 5,67	„ 30,99.

Methene aus 2-Formyl-3-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.

Es wurden

0,3 g Aldehyd und 0,18 g Kryptopyrrol (I)
0,2 g „ „ 0,16 g Hämopyrrolcarbonsäure-methylester (II)
0,5 g „ „ 0,4 g Kryptopyrrolcarbonsäure (III)

in etwa 1 ccm Alkohol gelöst und unter Wasserkühlung tropfenweise Bromwasserstoffsäure zugegeben. Nach kurzem Reiben mit dem Glasstab krystallisierten die gebildeten Methene aus. Man läßt nun noch einige Zeit stehen und saugt dann ab. Die Ausbeuten betrugen fast überall 80–90 Proc. Umkrystallisieren der Methene aus Chloroform-Petroläther.

Schmelzpunkte (korr.) unter Zersetzung: I. 160°, II. 168°; III. 197°.

Analyse von I: 4,681 mg Subst.: 9,865 mg CO_2, 2,851 mg H_2O. — 3,729 mg Subst.: 0,425 ccm N (19°, 715 mm). — 5,770 mg Subst.: 2,838 mg AgBr.

$C_{19}H_{27}N_2O_2Br$	Ber.	C 57,70	H 6,89	N 7,09	Br 20,23
	Gef.	„ 57,48	„ 6,81	„ 7,23	„ 20,93.

Analyse von II: 4,358 mg Subst.: 8,910 mg CO_2, 2,575 mg H_2O. — 3,645 mg Subst.: 0,207 ccm N (19°, 724 mm). — 4,009 mg Subst.: 1,620 mg AgBr.

$C_{21}H_{29}N_2O_4Br$	Ber.	C 55,62	H 6,44	N 6,17	Br 17,64
	Gef.	„ 55,76	„ 6,61	„ 6,35	„ 17,20.

Digitized by Google

Analyse von III: 4,405 mg Subst.: 8,870 mg CO_2, 2,565 mg H_2O. — 4,610 mg Subst.: 0,248 ccm N (18°, 724 mm). — 4,425 mg Subst.: 1,940 mg AgBr.

$C_{20}H_{27}N_2O_4Br$	Ber.	C 54,66	H 6,20	N 6,37	Br 18,20
	Gef.	„ 54,92	„ 6,73	„ 6,03	„ 18,66.

Porphyrinsynthesen aus einfachen Pyrrolen (Grosselfinger).

0,5 g Kryptopyrrol wurden mit 15 ccm Bromwasserstoff-Eisessig im Bombenrohr 3 Stunden auf 170° erhitzt. Porphyrin war nicht nachweisbar.

0,1 g Kryptopyrrol und 0,138 g Kryptopyrrolcarbonsäure wurden mit 15 ccm Bromwasserstoff-Eisessig, wie oben angegeben, behandelt. Porphyrin war nicht entstanden.

Kryptopyrrolmethen. Kryptopyrrol wurde im Einschlußrohr mit Ameisensäure und Überchlorsäure 2 Tage auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Es war fast quantitativ das Perchlorat des Kryptopyrrolmethens (durch Mischschmelzpunkt mit auf anderem Wege erhaltenen identifiziert) entstanden. Porphyrinbildung trat nicht ein.

Porphyrin aus krypto-pyrrol-glyoxylsaurem Äthyl.

0,1 g des genannten Esters wurde mit 10 ccm Bromwasserstoff-Eisessig im Einschmelzrohr 3 Stunden auf 170° erhitzt. Schwaches Porphyrinspektrum war bereits im unbearbeiteten Rohrinhalt zu erkennen. Gereinigt wurde durch Hin- und Hertreiben zwischen Äther und Salzsäure. Beim langsamen Eindunstenlassen der stark eingeengten, etwas eisessighaltigen Ätherlösung konnten Krystalle — lange Prismen — jedoch zu weiterer Untersuchung zu wenig, erhalten werden.

Die spektroskopische Messung in 10 mm Schicht bei 0,25 Spaltöffnung in Äther (schwach eisessighaltig) ergab folgende Maxima: I. 623,9; II. 613,5; III. 597,6; IV. 568,7; V. 528,2; VI. 495,5; E. Abs. 428,6. Hiermit handelt es sich um Ätioporphyrin.

Ätioporphyrin aus Brom-carbäthoxy-kryptopyrrol.

Nach dreistündigem Erhitzen im Bombenrohr auf 170° mit Eisessigbromwasserstoff ergab sich in allen Fällen ein dunkelroter Rohrinhalt mit intensivem Porphyrinspektrum. In üblicher Weise geschah die Verarbeitung auf Porphyrin, das nach Analyse und spektroskopischer Untersuchung Ätioporphyrin war. Auch das Chlorhydrat wurde analysiert.

Digitized by Google

3,590 mg Subst.: 9,205 mg CO_2, 2,555 mg H_2O.

$C_{32}H_{36}N_4 \cdot 2HCl$	Ber.	C 69,94	H 6,94
	Gef.	„ 69,93	„ 7,96.

Weitere Angaben s. Dissertation Grosselfinger, Technische Hochschule München, 1927.

Koproporphyrin und Isokoproporphyrin-tetramethylester aus 2-Brommethyl-3-propionsäure-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol

0,5 g Bromkörper wurden mit 15 ccm Bromwasserstoff-Eisessig und 10 ccm Eisessig im Bombenrohr 2 Stunden lang auf 180° erhitzt. Der stark rot gefärbte Rohrinhalt wurde mit Eisessig herausgespült, von zurückbleibenden schwarzen Flocken durch Filtrieren befreit und das in denselben noch vorhandene Porphyrin mit warmem Eisessig ausgezogen. Die gesamten Eisessiglösungen werden durch Äther und 5-proc. Salzsäure auf übliche Weise mehrmals gereinigt. Das Koproporphyrin zeigt starke Neigung mit den bei der Reinigung ausfallenden Schmieren auszuflocken, deshalb müssen diese immer abfiltriert und mit warmem Eisessig so lange behandelt werden, als in denselben Porphyrin spektroskopisch nachweisbar ist. Am Schluß flockt man das Porphyrin aus der salzsauren Lösung durch Versetzen mit Natriumacetat aus und läßt einige Stunden stehen. Nach dem Filtrieren, Auswaschen mit Wasser und Trocknen wird mit methylalkoholischer Salzsäure verestert, sodann 12 Stunden stehengelassen. Dann wurde die methylalkoholische Salzsäure im Vakuum (Temperatur nicht über 40°) verdampft, der Rückstand mit Chloroform aufgenommen und mit wenig fester Soda durchgeschüttelt, die Chloroformlösung filtriert und nach dem Einengen mit heißem Methylalkohol versetzt. Beim Abkühlen schied sich der Methylester krystallisiert ab. Ausbeute 25 mg = 10 Proc.

Die Krystallform des Esters war unter dem Mikroskop absolut einheitlich, nämlich die gebogenen Nadeln des Koproesters, doch zeigte der Ester einen Schmelzpunkt von 232°, was auf einen Mischschmelzpunkt des Koproesters mit einer Isoform hinwies. Um die beiden Isomeren zu trennen, wurde das bei der Reinigung ausgeflockte Produkt in wenig 5-proc.

Digitized by Google

HCl heiß gelöst, wobei sich das Chlorhydrat beim Erkalten und nach einigem Stehen krystallisiert abschied, doch zeigte das Chlorhydrat nach Verestern den Schmelzp. 229°. Das Chlorhydrat wurde nun in wenig Ammoniak gelöst und die Lösung mit 50-proc. Natronlauge versetzt. Nach einiger Zeit fällt das Natriumsalz quantitativ aus, das abzentrifugiert und über Asbest filtriert wird. Nach Verestern wurde der Schmelzpunkt 225° erhalten.

Die beiden Isomeren wurden nun durch fraktionierte Krystallisation getrennt, indem der Ester 10 × aus Chloroform-Methylalkohol umkrystallisiert wird, dabei steigt sein Schmelzp. bis 250° (korr.). Die Mutterlaugen geben beim Eingen zuerst noch etwas Koproester, dann jedoch eine geringe Menge eines Porphyrinesters, der nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol Schmelzp. 139° zeigt. Der Mischschmelzpunkt mit Koproporphyrin III zeigte keine Depression. Mit Koproester IV deutliche Depression.

Analysiert wurde ein Estergemisch vom Schmelzp. 239°.

3,722 mg Subst.: 9,229 mg CO_2, 2,280 mg H_2O. — 3,041 mg Subst.: (Kjeldahl) 1,76 ccm n/100 HCl.

$C_{40}H_{46}O_8N_4$	Ber.	C 67,57	H 6,53	N 7,89
	Gef.	„ 67,65	„ 6,85	„ 8,11.

Beim Erhitzen des Bromkörpers mit Phosphorsäure 6 Stunden lang im Ölbad auf 180° oder im Bombenrohr 2 Stunden auf 160° wurde ebenfalls das Estergemisch erhalten, jedoch war die Ausbeute viel schlechter. Ebenso war das der Fall bei Zusatz von Ameisensäure zur Mischung Bromwasserstoff-Eisessig. Die Porphyrinbildung versagte vollkommen beim Erhitzen des Bromkörpers im alkalischen Medium (mit Chinolin, Anilin, Dimethylanilin und Pyridin) entweder im Bombenrohr während 2 Stunden bei 190° oder im Ölbad 2 Stunden lang auf Siedetemperatur. Es trat in allen Fällen nur dunkelbraune Färbung ein.

Porphyrinbildung durch Schmelzen mit Bernsteinsäure.

1 g Bromkörper wurde mit 5 g Bernsteinsäure gut verrieben und im Ölbad im zugeschmolzenen Rohr 2 Stunden auf 180° erhitzt. Reinigung und Aufarbeitung wie oben. Ausbeute 3 Proc. Schmelzp. 225°. Bei Zugabe von 4 ccm Bromwasserstoff-Eisessig zu 1 g Bromkörper und 5 g Bernsteinsäure und Erhitzen im Bombenrohr 2 Stunden auf 180° stieg die Ausbeute an Ester auf 5 Proc.

Digitized by Google

Porphyrin aus 2-Methyl-3-propionsäure-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.

0,2 g Pyrrol und 15 ccm Bromwasserstoff-Eisessig wurden im Bombenrohr 2 Stunden auf 180° erhitzt. Die Reinigung erfolgt über Äther und 5-proc. HCl. Die Ausbeute war für eine Schmelzpunktsbestimmung zu gering.

Spektrum in Eisessig-Äther:

I. 624,3—619,5	II. 599,0—595,7	III. 581,4—572,5	
621,9	597,3	576,9	
IV. 570,3—566,2	V. 535,3—521,2	VI. 507,1—481,9	E. Abs. 430,5
568,2	528,2	494,5	

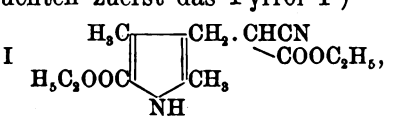
Die carbäthoxylierte Xanthopyrrolcarbonsäure gab unter den gleichen Bedingungen wie oben behandelt kein Porphyrin.

Versuche zur Synthese von Porphyrinen mit Nitrilfunktion[1];

von *H. Fischer* und *Hans Wasenegger.*

Im folgenden berichten wir über Pyrrole, Dipyrrylmethane und Dipyrryl-methene, die auf Grund unserer Erfahrungen über Porphyrinsynthesen als Ausgangsmaterial für solche in Betracht kommen konnten. Es handelt sich hierbei durchwegs um Versuche, „körperfremde" Porphyrine aufzubauen, wobei wir zunächst solche Porphyrine, bei denen von den Seitenketten die Propionsäurereste „modifiziert" waren, angingen, die aber doch in nahen Beziehungen zu den primären natürlichen Porphyrinen, Uro- u. Koproporphyrin, stehen.

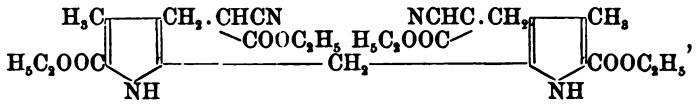
Wir untersuchten zuerst das Pyrrol I[2])



[1]) XVI. Mitteilung über Porphyrinsynthesen.

[2]) Vgl. B. 57, 606 (1924).

Digitized by Google

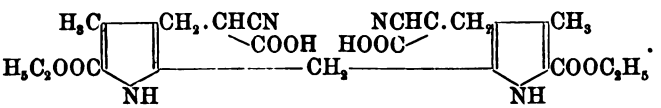
II 

dessen Darstellungsmethode beträchtlich verbessert wurde. Die Gewinnung erfolgt über das *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-ω-cyan-carbäthoxy-vinylpyrrol*, dessen Hydrierung früher mit Palladium–Wasserstoff erfolgt war. Durch Reduktion mit Natriumamalgam in *saurer* Lösung gelang die Absättigung der Lückenbindung in guter Ausbeute, ohne daß Nitril- oder Carbäthoxyreste verseift wurden, so daß I nunmehr in beliebigen Mengen für synthetische Versuche zur Verfügung steht. Dies gab bei der Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff den entsprechenden Brommethylkörper, der schlecht krystallisiert, jedoch eindeutig durch prachtvoll krystallisierendes Methoxy-, Äthoxy- und Anilinderivat charakterisiert wurde. Bei der Verkochungsreaktion entstand unter Entweichen von Formaldehyd das Methan II.

Die Bromierung des Methans gab einen bromhaltigen, farblosen, schön krystallisierten Körper vom Schmelzp. 131°, dessen Konstitutionsaufklärung bis jetzt nicht geglückt ist.

Die Analysen würden gut auf den substituierenden Eintritt von zwei Bromatomen stimmen, aber die Molekulargewichtsbestimmungen nach Rast, sowie Rieche[1]) ergaben Werte für einen Pyrrolkern; eine Zersetzung ist bei der Mol.-Gewichtsbestimmung nicht eingetreten.

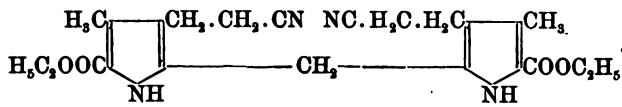
Für die Porphyrinsynthesen war die weitere Aufgabe, die α-Carbäthoxyreste zu verseifen, ohne daß derselbe Prozeß sich in der β-Stellung in der substituierten Seitenkette abspielte. Hier traten nun Schwierigkeiten ein, indem die β-ständigen Reste zuerst ergriffen wurden. So verseiften sich schon mit verdünntem Alkali nur die Carbäthoxygruppen in den Seitenketten, so daß III entstand:

III 

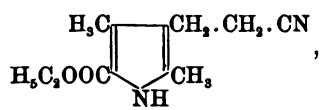
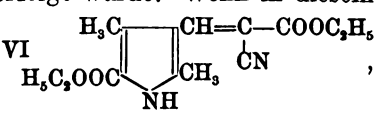
Diese Formel wurde bewiesen durch Brenzreaktion, die das Methan IV ergab:

[1]) B. 59, 2181 (1926).

Digitized by Google

IV 

Daß dieses vorlag, wurde durch Mischschmelzpunkt mit dem Methan, dessen Darstellungsart jetzt beschrieben werden soll, bewiesen. Ausgangsmaterial war das Nitril V, das aus I leicht erhältlich ist durch vorsichtige Verseifung, die nur den ω-Carbäthoxyrest erfaßt; die entstehende *2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-cyan-propionsäure* läßt sich leicht im Schwertkolben decarboxylieren zu V, das schon früher erhalten wurde.[1]) Dies läßt sich nun wieder bromieren in der Methylgruppe zu einem schön krystallisierten Bromkörper, der Methoxy-, Äthoxykörper und Anil gibt und durch Verkochung mit Wasser unter Formaldehydabspaltung ein schön krystallisiertes Methan ergibt, dem nur die Konstitution IV zukommen kann und das mit dem obigen keinerlei Schmelzpunktsdepression ergab. Das Methan gab bei der Reduktion mit Eisessig-Jodwasserstoff Opsopyrrolcarbonsäure in sehr schlechter Ausbeute, weshalb diese Reaktion nicht weiter verfolgt wurde. Wenn in diesem

V  , VI  ,

Methan nun die Verseifung der α-ständigen Carbäthoxygruppen, wie das eigentlich zu erwarten war, leichter vor sich ginge als die der ω-ständigen Nitrilgruppe in der β-Stellung, so hätte die entsprechende Dicarbonsäure entstehen müssen, die dann für Porphyrinsynthesen entweder direkt oder über den Bromkörper hätte Anwendung finden können. Es konnten jedoch trotz zahlreicher Versuche die Reaktionsbedingungen hierfür nicht aufgefunden werden. Immer wurden zuerst die β-Gruppen verseift, auch bei II.

Nachdem die Gewinnung der Nitrilmethane mißlungen war, gingen wir wieder auf Pyrrol I zurück und versuchten dieses selbst in der α-Stellung zu verseifen, um von hier aus dann durch Brenzreaktion das trisubstituierte Nitrilpyrrol zu erhalten, das dann durch Bromierung oder durch Umsetzung

[1]) B. 57, 606 (1924).

Digitized by Google

zu Methenen für Porphyrinsynthesen geeignet sein mußte. Auch hier ergaben sich wieder dieselben Schwierigkeiten wie bei den Methanen; immer erfolgte zuerst Verseifung in der β-Stellung und es entstanden die früher schon beschriebenen Kondensationsprodukte[1]) aus dem 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-pyrrol mit Methoxy-methyl-malonester bzw. die entsprechende freie Säure. Die Eisessig–Jodwasserstoff-Reduktion des 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-ω-cyan-ω'-carbäthoxy-äthylpyrrols sowie des entsprechenden Propio-nitril-pyrrols ergab Krypto-carbonsäure, ein Verhalten, das auf Grund früherer Arbeiten[2]) ja zu erwarten war.

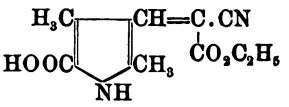
Wir versuchten nunmehr das Ziel über die entsprechenden ungesättigten Verbindungen zu erreichen. *2,4-Dimethyl-3-ω-cyan-ω'-carbäthoxy-vinyl-5-carbäthoxypyrrol* (VI), dessen Gewinnung wir schon früher beschrieben haben[3]), ließ sich bromieren, der Bromkörper krystallisierte jedoch nicht. Daß jedoch in die α'-ständige Methylgruppe Brom eingetreten ist, konnte leicht durch die Bildung der entsprechenden Methoxy- und Äthoxyderivate festgestellt werden. Aus dem Äthoxykörper konnte dann rückwärts mit Hilfe von Eisessig-Bromwasserstoff der Bromkörper in schön krystallisiertem Zustand erhalten werden. Auffallenderweise gelang es mit Hilfe des krystallisierten Materials nicht, den ursprünglichen Sirup zur Krystallisation zu bringen. Offenbar ist dies ein Gemisch und mißlingt die Bromierung von VI an sich sehr leicht, nur im Sonnenlicht ist sie durchführbar. Der Bromkörper war auch in seinen sonstigen Eigenschaften abweichend von den übrigen. Die Methanbildung gelang nicht und so war dieser Weg versperrt.

Wir versuchten nun Methane bzw. Methene mit substituierter Vinylgruppe auf dem Wege der Kondensation der *2,4-Dimethyl-3-aldehyd-5-carbonsäure.* Diese Aldehyd-carbonsäure läßt sich leicht mit Cyanessigester und Anilin kondensieren zum schön krystallisierenden *2,4-Dimethyl-3-ω-cyan-ω'-carbäthoxy-vinyl-5-carbonsäurepyrrol* (VII), das ein schön kry-

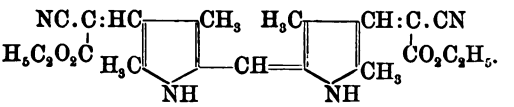
[1]) A. 450, 217 (1926).
[2]) B. 57, 606 (1924).
[3]) B. 57, 605 (1924).

Digitized by Google

stallisiertes Pyrokoll gibt, das seinerseits bei der Behandlung mit Kalilauge zu 2,4-Dimethyl-3-formyl-5-carbonsäure gespalten wird. Es ist also die ungesättigte Seitenkette an der Lückenbindung gesprengt worden, eine Reaktion, wie wir sie schon öfter bei entsprechenden ungesättigten Pyrrolderivaten beobachteten.



VII



VIII

VII haben wir dann der Brenzreaktion unterworfen, die beim Arbeiten in kleinem Maßstab gut gelingt und zu dem ungesättigten trisubstituierten Pyrrol führt. Bequemer ist dies Pyrrol jedoch durch Kondensation von 2,4-Dimethylpyrrol-3-aldehyd mit cyanessigsaurem Äthyl zugänglich.[1]) Durch Bromierung dieses trisubstituierten Pyrrols erhält man einen zersetzlichen roten Körper, der nicht in Porphyrin überführbar war.

Trisubstituierte Pyrrole lassen sich nun leicht mit Hilfe von Blausäure in die Aldehyde überführen, eine Reaktion, die auch hier beim ungesättigten Pyrrol gelang und in quantitativer Ausbeute 2,4-Dimethyl-3-ω-cyan-ω'-carbäthoxy-vinyl-5-formylpyrrol gab. Der Aldehyd wurde charakterisiert durch Oxim, Semicarbazon, Azlacton.

Den Aldehyd kondensierten wir dann weiter mit dem trisubstituierten Pyrrol zum schön krystallisierten salzsauren Methen, das mit Hilfe von Chloroform und Soda sich in das freie Methen VIII überführen ließ. Das Methen haben wir auch noch auf einem zweiten Weg dargestellt. 2,4-Dimethyl-3-ω-cyan-ω'-carbäthoxy-vinylpyrrol läßt sich mit Formaldehyd zu einem gut krystallisierten Methan umsetzen, das merkwürdigerweise in zwei Modifikationen auftritt und zwar in farblosen Nadeln, sowie in wetzsteinähnlichen Formen von grüner Farbe. Beim Umkrystallisieren verwandeln sich die grünen Wetzsteine in farblose Nadeln. Beide Körper schmelzen

[1]) B. 57, 606 (1924).

Digitized by Google

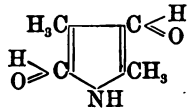
bei 217°. Der Mischschmelzpunkt gibt keine Depression. Beide lassen sich durch Einwirkung von Brom in das eben beschriebene Methen VIII überführen. Die Kombination des Methans sowie des Methens mit gebromten Dipyrrylmethenen hatte nur unerfreuliche Ergebnisse, es konnte keine Spur von Porphyrinbildung erzielt werden. Hiernach war es sehr unwahrscheinlich, daß auf diesem Wege Porphyrine mit ungesättigten Seitenketten synthetisiert werden könnten.

Aber wir machten doch noch einen Versuch, die Porphyrinbildung zu erzwingen durch Anwendung eines gemischten Methens mit gesättigter und ungesättigter Seitenkette und kondensierten deshalb den *Kryptopyrrolaldehyd* mit *2,4-Dimethyl-3-ω-cyan-ω'-carbäthoxy-vinylpyrrol.* Das entstehende Methenbromhydrat krystallisiert aus Eisessig gut, das freie Methen ist leicht erhältlich. Dieses unterwarfen wir mit *Bis-(2-brom-3-methyl-4-äthylpyrryl)-5-methen* der Bernsteinsäureschmelze und erhielten reines *Ätioporphyrin.* Da kerngebromte Dipyrrylmethene für sich allein in der Bernsteinsäureschmelze kein Porphyrin ergeben, so ist die wahrscheinlichste Erklärung für die Porphyrinbildung hier die, daß in der Schmelze eine Spaltung des ungesättigten Methens erfolgt unter Bildung von Kryptopyrrol-methen, das dann mit dem Dibromkörper zusammen Ätioporphyrin gibt. Hieraus ergibt sich wiederum die Hemmung, die die negativen Reste der Porphyrinbildung entgegensetzen und wir halten die Aussichten, auf diesem Wege zu Porphyrinen mit ungesättigten Seitenketten zu gelangen, für gering. Nachdem aber die bevorzugte Reaktionsfähigkeit der Seitenketten sich durch die vorliegenden Versuche eindeutig erwiesen hat, muß diese Eigenschaft für die Erreichung des obigen Zieles benutzt werden. Zahlreiche Versuche in dieser Richtung sind im Gange.

Wie schon erwähnt, werden unter dem Einfluß von Natronlauge ungesättigte Pyrrole an der Doppelbindung gespalten und wir unterwarfen deshalb den *2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω'-carbäthoxyvinyl)-pyrrol-5-aldehyd* der Einwirkung von Lauge. In der Tat erfolgte die Reaktion in dem gewünschten Sinne und es entstand der gut krystallisierte *2,4-Dimethyl-pyrrol-3,5-dialdehyd* (IX), der als Ausgangsmaterial für weitere Syn-

Digitized by Google

thesen dienen soll, und nur auf diesem indirekten Wege zugänglich ist.

IX 

Versuche.

2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-vinyl-5-carbäthoxypyrrol. (Kondensationsverfahren von *H. Fischer* und *Andersag.*)

In 800 ccm Alkohol werden 50 g 2,4-Dimethyl-3-formyl-5-carbäthoxypyrrol, 29 g Cyanessigester und 23 g frisch destilliertes Anilin 8—10 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Kondensationsprodukt aus, ein kleiner Teil bleibt in Lösung. Zur Entfernung des Anilins löst man das Pyrrol in Alkohol und versetzt mit 10-proc. Salzsäure bis zum Beginn der Krystallisation. Ausbeute 90 bis 95 Proc. d. Th.

2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-äthyl-5-carbäthoxypyrrol (I).

40 g der vorerwähnten Verbindung werden in einer $2^1/_2$-Liter-Flasche mit 2 Liter Alkohol versetzt und mit Eisessig schwach angesäuert. Dann gibt man 2-proc. Natriumamalgam, am besten in großen Brocken, 10—20 g-weise zu. Die mit einem Ventil versehene Flasche wird dabei in der Schüttelmaschine geschüttelt. Man hat nur darauf zu achten, daß die Lösung nie alkalisch wird. Es ist ungefähr achtmal so viel Natrium notwendig, wie der Theorie entspricht. Bei guter Arbeit dauert der Versuch einen Tag. Man unterbricht die Hydrierung, wenn eine entnommene Probe einen Schmelzpunkt von 133° erreicht hat. Das Ungelöste wird dann abfiltriert und die Mutterlauge eingeengt und mit Wasser versetzt. Die Ausbeute beträgt bis 35 g.

2-Brommethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.

6 g 2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-äthyl-5-carbäthoxypyrrol werden in 400 ccm Tetrachlorkohlenstoff gelöst.

Digitized by Google

Die Lösung wird bei 20° mit einer Lösung von 3,3 g Brom und 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren und Schütteln versetzt. Es entweicht sofort Bromwasserstoff. Nach 15 Minuten Stehen dampft man das Lösungsmittel bis auf ungefähr 40 ccm ab und filtriert. Aus dem Filtrat krystallisiert dann das Bromprodukt nach einigem Stehen. Man kann es aus Tetrachlorkohlenstoff umkrystallisieren, jedoch ist es schwer ganz rein zu bringen. Schmelzp. 129°. Ausbeute 6,5 g.

0,0962 g Subst.: 0,0494 g AgBr

$C_{15}H_{19}N_2O_4Br$ Ber.: Br 21,56 Gef.: Br 21,86.

2-Methoxymethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.

1 g obigen Bromkörpers wird unter Erwärmen in Methylalkohol gelöst und diese Lösung mit Wasser versetzt. Es erscheinen weiße Nadeln, welche aus Methylalkohol umkrystallisiert bei 113° schmelzen. Ausbeute fast theoretisch.

4,261 mg Subst.: 0,333 ccm N (17°, 719 mm).

$C_{16}H_{22}N_2O_5$ Ber. N 8,68 Gef. N 8,70.

2-Äthoxy-methyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.

1 g des Bromkörpers wird in Äthylalkohol gelöst und wie vorher behandelt. Schmelzp. 123°. Ausbeute fast theoretisch.

3,618 mg Subst.: 8,100 mg CO_2, 2,380 mg H_2O. — 3,200 mg Subst.: 0,246 ccm N (22°, 716 mm).

$C_{17}H_{24}N_2O_5$ Ber. C 60,71 H 7,13 N 8,33
Gef. „ 61,06 „ 7,36 „ 8,38.

2-Anilinomethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-äthyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.

1 g Bromkörper wird in 12 g frisch destilliertem Anilin gelöst und auf dem Wasserbad 2 Stunden erwärmt. Dann versetzt man mit etwas Alkohol und gibt genügend 10-proc. Salzsäure zu, um das Anilin zu lösen. Nach zweistündigem Stehen filtriert man das Ausgefallene ab. Aus Alkohol oder Aceton umkrystallisiert Schmelzp. 138°. Ausbeute: 80 Proc. d. Th.

4,218 mg Subst.: 0,402 ccm N (17°, 719 mm).

$C_{21}H_{25}N_3O_4$ Ber. N 10,96 Gef. N 10,65.

Digitized by Google

Bis-(2-carbäthoxy-3-methyl-4-[ω-cyan-ω-carbäthoxy]-äthylpyrryl)-5-methan (II).

Der Bromkörper wird 6 Stunden im Erlenmeyer mit viel Wasser gekocht. Bei Beginn des Kochens schmilzt der Körper und nach einer Stunde ist er wieder erstarrt. Hier unterbricht man kurz das Kochen, fischt die großen Stücke heraus und pulvert sie. Das Gepulverte kocht man dann weiter. Hauptsächlich anfangs entweicht Formaldehyd. Das beim Kochen auftretende Stoßen vermeidet man, wenn man einen Gasstrom durch die Flüssigkeit leitet. Nach beendigtem Kochen filtriert man und krystallisiert das Methan aus Alkohol um. Schmelzp. 172°. Weiße Nadeln. Ausbeute fast theoretisch.

4,442 mg Subst.: 9,995 mg CO_2, 2,590 mg H_2O. — 3,751 mg Subst.: 0,316 ccm N (18°, 720 mm).

$C_{29}H_{36}O_8N_4$	Ber.	C 61,26	H 6,33	N 9,71
	Gef.	„ 61,37	„ 6,52	„ 9,37.

Bromierung des Bis-(2-carbäthoxy-3-methyl-4-[ω-cyan-ω-carbäthoxy]-äthyl-pyrryl)-5-methans.

0,5 g des Methans werden in wenig Eisessig gelöst und mit ebensoviel Brom zersetzt. Die Lösung wird dunkel, beim Stehen im Abzug scheiden sich weiße Krystalle aus, die man aus Eisessig oder Alkohol leicht umkrystallisieren kann. Schmelzp. 131°. Ausbeute: 40 Proc.

4,166 mg Subst.: 7,300 mg CO_2, 1,885 mg H_2O. — 3,172 mg Subst.: 0,226 ccm N (19°, 717 mm). — 4,100 mg Subst.: 2,105 mg AgBr.

$C_{29}H_{34}O_8N_4Br_2$	Ber.	C 47,93	H 4,68	N 7,71	Br 22,04
	Gef.	„ 47,80	„ 5,06	„ 7,91	„ 21,89.

Mol.-Gewichtsbestimmung nach Rast: 74 mg Campher 5,836 mg Subst. Depression 10,5°. Mol.-Gew. 298. Mol.-Gewichtsbestimmung nach Rieche: 4 ccm Benzol 8,429 mg Subst. Depression 0,0024°. Mol.-Gew. 276. Hier wurde die Substanz wieder isoliert und keinerlei Zersetzung festgestellt.

Bis-(2-carbäthoxy-3-methyl-4-[ω-cyan-ω-carboxyl]-äthylpyrryl)-5-methan (III).

1 g Methan wird in Alkohol gelöst, $^1/_2$ ccm 10-proc. NaOH zugegeben, schwach erwärmt, mit Wasser verdünnt, von Ungelöstem abfiltriert und das klare Filtrat mit HCl gefällt.

Digitized by Google

Schmelzpunkt der reinen β-Nitrilcarbonsäure bei 220°. Der Versuch mißlingt leicht.

0,357 g Subst.: 14,3 ccm n/10 NaOH.

Ber. 0,0557 g Gef. 0,0562 g.

Bis-(2-carbäthoxy-3-methyl-4-propionsäurenitril-pyrryl)-5-methan (IV).

0,5 g des obigen Körpers werden im gut evakuierten Saugrohr im Metallbad geschmolzen. Wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, wird die Substanz mit wenig Alkohol herausgelöst und aus diesem durch Fällen mit verd. Ammoniak gewonnen. Die Substanz schmolz nach dreimaligem Umkrystallisieren bei 194°. Ausbeute schlecht. Mischschmelzpunkt mit anderem Material keine Depression (vgl. S. 287).

2-Brommethyl-3-propionsäurenitril-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.

0,5 g 2,4-Dimethyl-3-propionsäurenitril-5-carbäthoxypyrrol werden in 400 ccm trocknem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Dazu läßt man langsam eine Lösung von 2,5 g Brom in 30 ccm Tetrachlorkohlenstoff tropfen. Nach einer Viertelstunde wird das Lösungsmittel teilweise abgedampft und der Rückstand filtriert. Beim Stehen im Abzug krystallisiert dann daraus der Bromkörper nach einiger Zeit. Weiße Nadeln. Schmelzpunkt 185°.

4,719 mg Subst.: 2,846 mg AgBr. — 2,568 mg Subst.: 0,217 ccm N (21°, 724 mm)

$C_{12}H_{15}O_2N_2Br$	Ber.:	Br 26,51	N 9,30
	Gef.:	„ 25,51	„ 9,13.

2-Methoxy-Derivat. Der Bromkörper wird in Methylalkohol unter gelindem Erwärmen gelöst und mit Wasser gefällt. Zur Analyse dreimal aus Methylalkohol umkrystallisiert. Fl.-Punkt 140°. Weiße Nadeln.

4,729 mg Subst.: 10,840 mg CO_2, 3,270 mg H_2O.

$C_{13}H_{18}N_2O_3$	Ber.	C 62,41	H 7,37
	Gef.	„ 62,51	„ 7,74.

2-Äthoxy-Derivat. Der Bromkörper wird wie oben, aber mit Äthylalkohol behandelt. Weiße Nadeln. Fl.-Punkt 113°.

4,043 mg Subst.: 9,415 mg CO_2, 2,850 mg H_2O.

Digitized by Google

$C_{14}H_{20}O_3N_2$	Ber.	C 63,51	H 7,88
	Gef.	„ 63,64	„ 7,75.

Anilino-Derivat. 1 g Bromkörper wird mit 12 g frisch destilliertem Anilin 5 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Zugabe von etwas Alkohol wird das Anilin mit 10-proc. Salzsäure entfernt und der Niederschlag abfiltriert. Man kann ihn aus Alkohol umkrystallisieren. Glimmerähnliche Krystalle. Schmelzp. 188°.

3,643 mg Subst.: 0,451 ccm N (21°, 725 mm).

$C_{18}H_{29}O_2N_3$	Ber. N 13,50	Gef. N 13,71.

Methan IV (S. 286).

Der Bromkörper wird mit viel Wasser 8 Stunden unter Einleiten von Luft gekocht. Aus Alkohol umkrystallisiert Schmelzp. 194°.

4,913 mg Subst.: 11,415 mg CO_2, 2,815 mg H_2O. — 3,277 mg Subst.: 0,383 ccm N (21°, 721 mm).

$C_{23}H_{28}O_4N_4$	Ber.	C 65,09	H 6,60	N 13,25
	Gef.	„ 65,03	„ 6,49	„ 13,08.

Eisessig–Jodwasserstoff-Reduktion von 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxy-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-äthylpyrrol, sowie des 3-Propionsäure-nitrilpyrrols.

0,5 g einer der beiden Substanzen wird mit 5 ccm einer Mischung von Eisessig–Jodwasserstoffsäure im Verhältnis 4 : 1 zwei Stunden auf dem Wasserbad erhitzt, dann mit Phosphoniumjodid entfärbt und der Eisessig im Vakuum abgedampft. Die sodaalkalische Lösung des Rückstandes wurde zur Entfernung der neutralen bzw. basischen Bestandteile mit Äther ausgeschüttelt und dann unter Kühlung mit Eis mit Schwefelsäure schwach angesäuert. Der Ätherauszug dieser Lösung hinterläßt beim Abdunsten einen krystallisierten Rückstand, welchen man durch mehrmaliges Übergießen mit kleinen Mengen Äther leicht reinigen kann. Aus Äther umkrystallisiert Schmelzp. 138°. Mischschmelzpunkt mit reiner Kryptopyrrolcarbonsäure gab keine Depression. Pikrat: 153°. Ausbeute: 0,1 g.

Verseifung des Bis-(2-carbäthoxy-3-methyl-4-[ω-cyan-ω-carbäthoxy]-äthylpyrryl)-5-methans mit alkoholischer Salzsäure.

In eine alkoholische Lösung des Methan wird trockene Salzsäure bis zur Sättigung eingeleitet. Nach einiger Zeit krystallisiert das Bis-(3-β-methyl-malonsäure-diäthylester-4-methyl-5-carbäthoxy-pyrryl)-2-methan aus. Schmelzp. 126°.

Digitized by Google

Mischschmelzpunkt mit dem früher[1]) beschriebenen Methan gab keine Depression.

Verseifung des Bis-(2-carbäthoxy-3-methyl-4-propionsäurenitril-pyrryl)-5-methans mit Natronlauge.

Das Methan wird in Alkohol gelöst und mit etwas mehr wie 2 Mol Natronlauge eine Stunde erhitzt. Beim Ansäuern der gekühlten Lösung fällt ein Pulver aus, welches aus Alkohol umkrystallisiert bei 201° schmilzt. Bei mehrstündigem Kochen mit einem Überschuß von Natronlauge fällt beim Ansäuern ein Körper aus, welcher bei 176° schmilzt. Durch Mischschmelzpunkte[2]) wurde der erste Körper als Bis-(3-propionsäure-4-methyl-3-carbäthoxy-pyrryl)-5-methan, der zweite als Bis-(3-propionsäure-4-methyl-5-carbonsäurepyrryl)-5-methan festgestellt.

Bromierung des 2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-vinyl-5-carbäthoxypyrrols (VI).

5 g Pyrrol werden in 1200 ccm ganz trockenem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Bei 25° wird die Lösung portionsweise mit einer Lösung von 2,75 g Brom in 50 g Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Voraussetzung für diesen Versuch ist Sonnenlicht. Man arbeitet am besten im Freien. Es entweicht lebhaft Bromwasserstoff. Wenn die Farbe des Broms verschwunden ist, was oft Stunden dauern kann, destilliert man den Tetrachlorkohlenstoff fast ganz ab und gießt den Rest in eine Schale. Durch Trocknen im Vakuum kann man den Bromkörper als eine zähe Masse erhalten.

2-Methoxy-Derivat. Zu dem vorher erhaltenen Bromkörper gibt man Methylalkohol und rührt mit dem Glasstab, bis Lösung eingetreten ist. Nach einigem Stehen krystallisiert der Methoxykörper in Nadeln aus. Schmelzp. 101°.

4,202 mg Subst.: 0,345 ccm N (17°, 719 mm).

$C_{16}H_{20}O_5N_2$ Ber. N 8,75 Gef. N 9,15.

2-Äthoxy-Derivat. Der Körper läßt sich ebenso wie vorher der

[1]) H. Fischer u. Heisel, A. 457, 90 (1927).
[2]) H. Fischer u. Andersag, A. 450, 217 (1926).

Digitized by Google

Methoxy-Körper bei Verwendung von Äthylalkohol erhalten. Weiße Nadeln. Schmelzp. 120°.

4,385 mg Subst.: 9,910 mg CO_2, 2,546 mg H_2O. — 3,366 mg Subst.: 0,273 ccm N (18°, 717 mm).

$C_{17}H_{22}N_2O_5$	Ber.	C 61,08	H 6,58	N 8,68
	Gef.	„ 61,07	„ 6,49	„ 8,97.

2-Brommethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-vinyl-4-methyl-5-carbäthoxypyrrol.

0,5 g fein gepulverter Äthoxykörper wird mit 4 ccm Eisessigbromwasserstoff übergossen und 4 Stunden auf einer schnell laufenden Schüttelmaschine geschüttelt. Der Äthoxykörper geht in Lösung und der Bromkörper krystallisiert aus. Wenn er noch Ausgangsmaterial enthält, wird er nach Filtrieren nochmals, aber mit weniger Eisessigbromwasserstoff angesetzt. Aus wasserfreiem Eisessig umkrystallisiert, schöne Octaeder. Schmelzp. 135°.

0,1626 g Subst.: 0,0822 g AgBr. — 6,939 mg Subst.: 0,447 ccm N (15°, 723 mm).

$C_{15}H_{17}O_4N_2Br$	Ber.	N 7,59	Br 21,68
	Gef.	„ 7,26	„ 21,53.

2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-vinyl-5-carboxylpyrrol (VII).

10 g 2,4-Dimethyl-3-formyl-5-carbonsäurepyrrol werden fein gepulvert und mit 7 g Cyanessigester und 5 g frisch destilliertem Anilin in Alkohol 8 Stunden gekocht. Der Aldehyd geht allmählich in Lösung und das Kondensationsprodukt scheidet sich aus. In allen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich. Weiße Nadeln. Schmelzp. 242°.

4,853 mg Subst.: 10,590 mg CO_2, 2,435 mg H_2O. — 4,379 mg Subst.: 4,323 ccm N (22°, 718 mm).

$C_{13}H_{14}O_4N_2$	Ber.	C 59,54	H 5,34	N 10,68
	Gef.	„ 59,51	„ 5,62	„ 10,57.

Pyrokoll aus diesem Körper. 5 g der Substanz werden mit 50 ccm Essigsäureanhydrid am Steigrohr im Ölbad auf 150° während 5 Stunden erhitzt. Das ausgefallene Pyrokoll wird dann abfiltriert. Es ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich. Mit Dimethylamidobenzaldehyd gibt es selbst bei stundenlangem Kochen keine Färbung. Erst Zinkstaub-

Digitized by Google

Destillation liefert ein Produkt, welches mit dem Aldehyd reagiert. Weiße Nadeln. Schmelzp. 276°.

4,520 mg Subst.: 10,590 mg CO_2, 2,435 mg H_2O. — 3,204 mg Subst.: 0,338 ccm N (20°, 719 mm).

$C_{26}H_{24}O_6N_4$	Ber.	C 63,93	H 4,92	N 11,48
	Gef.	„ 64,20	„ 5,00	„ 11,60.

Verseifung des Pyrokolls. Das Pyrokoll wird mit 30-proc. Kalilauge zwei Stunden am Wasserbad erhitzt. Nach 5 Minuten ist alles gelöst. Anfangs entweicht Ammoniak. Die eisgekühlte Lösung wird verdünnt und mit Salzsäure versetzt. Es fällt ein schleimiger Niederschlag aus, welcher beim Umkrystallisieren immer dunkler wird. Er läßt sich durch Umfällen aus Bicarbonatlösung rein weiß bekommen. Schmelzp. 229°. Mischschmelzpunkt mit 2,4-Dimethyl-3-formyl-5-carbonsäurepyrrol ergab keine Depression.

Verseifung des 2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-äthyl-5-carbäthoxypyrrols mit alkoholischer Salzsäure.

0,5 g des Pyrrols werden in Äthylalkohol gelöst und in diese Lösung Salzsäure eingeleitet. Die dabei eintretende Erwärmung schadet nicht. Nach dem Ausgießen der Lösung in eine Schale krystallisiert 2,4-Dimethyl-3-β-methyl-malonsäurediäthylester-5-carbäthoxypyrrol aus, welches durch Mischschmelzpunkt identifiziert wurde.[1]) Schmelzp. 102°.

Verseifung des 2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-äthyl-5-carbäthoxypyrrols mit verd. Eisessig-Bromwasserstoff.

Das Pyrrol wurde mit Eisessig, dem einige Tropfen Bromwasserstoffsäure zugesetzt wurden, mehrere Stunden im Wasserbad erhitzt. Es entweicht Essigsäure-äthylester. Beim Abkühlen krystallisiert eine Säure aus, welche bei 190° schmilzt. Der Körper erwies sich als identisch mit der aus 2,4-Dimethyl-5-carbäthoxypyrrol-3-methyl-malonester durch Verseifung mit NaOH isolierten Substanz.[1])

2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carboxyl)-vinylpyrrol.

2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-vinylpyrrol wird in Alkohol gelöst und mit wenig NaOH erwärmt. Beim Ansäuern

[1]) H. Fischer u. Nenitzescu, A. **448**, 125 (1925).

Digitized by Google

der abgekühlten verdünnten Lösung fällt die Säure, schön krystallisiert, in gelblichen Nadeln aus. Schmelzp. 210°.

3,519 mg Subst.: 0,470 ccm N (18°, 719 mm).

$C_{10}H_{10}O_2N_2$ Ber. N 14,73 Gef. N 14,82.

Decarboxylierung des 2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-vinyl-5-carbonsäurepyrrols.

0,5 g Pyrrol werden in einer wagrecht gehaltenen Saugröhre evakuiert und erhitzt. Es schmilzt fast plötzlich und das Reaktionsprodukt destilliert unter Schäumen in den kälteren Teil der Röhre. Um größere Zersetzungen zu vermeiden, muß man in dem Augenblick, in welchem die Substanz schmilzt, das Glas von der Flamme entfernen; erst nach Beendigung der Hauptreaktion kann man mit der Sparflamme bis zu Ende erhitzen. Schmelzp. 121°.

2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-vinyl-5-formylpyrrol.

10 g 2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-vinylpyrrol werden in 10 ccm Chloroform und 30 ccm Äther gelöst und mit 10 ccm wasserfreier Blausäure versetzt. In die mit Eis gekühlte Lösung leitet man einen langsamen Strom trockenen Chlorwasserstoff bis zur Sättigung. Das Ausgefallene wird nach 4 Stunden abfiltriert und aus Alkohol umkrystallisiert. Man erhält rötliche seidenglänzende Nadeln. Ausbeute 10,5 g. Schmelzp. 200°.

4,902 mg Subst.: 11,370 mg CO_2, 2,515 mg H_2O. — 3,783 mg Subst.: 0,382 ccm N (20°, 724 mm).

$C_{13}H_{14}O_3N_2$	Ber.	C 63,41	H 5,71	N 11,43
	Gef.	„ 63,26	„ 5,74	„ 11,21.

Oxim des Aldehyds. Der Aldehyd wird in alkoholischer Lösung mit einer wäßrigen Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat, welche mit Natriumbicarbonat neutralisiert worden war, versetzt. Es fällt sofort das Oxim aus. Löslich in Alkohol, Essigsäure, Pyridin und Chloroform. Gelbe Nadeln. Schmelzp. 185°.

2,858 mg Subst.: 0,424 ccm N (18°, 718 mm).

$C_{13}H_{15}O_3N_3$ Ber. N 16,09 Gef. N 16,44.

Semicarbazon. 1 g Aldehyd wird mit einer wäßrigen neutralisierten Lösung von 0,5 g Semicarbazid-chlorhydrat versetzt, worauf gelbe Nädelchen ausfallen. Aus Pyridin umkrystallisiert. Schmelzp. 253°.

Digitized by Google

2,758 mg Subst.: 0,511 ccm N (18°, 719 mm).

$C_{14}H_{17}O_3N_5$ Ber. N 23,10 Gef. N 22,77.

Azlacton. 0,5 g Hippursäure und 0,6 g Aldehyd werden in 15 ccm Essigsäureanhydrid 5 Stunden im Ölbad gekocht und dann in eine Schale gegossen und in den Abzug gestellt. Wenn das Essigsäureanhydrid verdunstet ist, bleiben rote Krystalle zurück, welche nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 185° schmelzen.

2,770 mg Subst.: 0,260 ccm N (16°, 716 mm).

$C_{22}H_{19}O_4N_3$ Ber. N 10,77 Gef. N 10,46.

Kondensation des Aldehyds mit 2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-vinylpyrrol zu VIII.

1,2 g Aldehyd und 1 g freies Pyrrol werden in Alkohol gelöst und nach dem Erkalten mit ein paar Tropfen Salzsäure versetzt. Nach einiger Zeit krystallisiert das salzsaure Methen aus. Unscharfer Schmelzpunkt.

Freies Methen. Die Chloroformlösung des Methens wird mit 10-proc. Sodalösung geschüttelt, worauf sofort dunkelrote Nädelchen des freien Methens ausfallen, welche man abfiltriert. Das Filtrat wird mit Wasser gewaschen und eingedampft. Beim Abkühlen scheidet sich daraus noch ein Teil des Methens aus. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Pyridin-Wasser sinterte der Körper bei 250°.

5,361 mg Subst.: 2,810 mg H_2O, 13,050 mg CO_2, 0,047 mg Asche. — 3,518 mg Subst.: 0,380 ccm N (20°, 719 mm).

$C_{25}H_{25}O_4N_4$	Ber.	C 67,11	H 6,04	N 12,53
	Gef.	„ 66,98	„ 5,92	„ 13,00.

Berechnet auf aschefreier Substanz.

Kondensation von Kryptopyrrolaldehyd mit 2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-vinylpyrrol.

0,5 g Kryptopyrrolaldehyd und 0,9 g 2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-vinylpyrrol werden in Alkohol gelöst und in die gut eisgekühlte Lösung wird im Abstand von 5 Minuten immer, ungefähr fünfmal ein kleines Tröpfchen konz. Salzsäure gegeben. Nach einem Tag ist dann das salzsaure Methen in orangefarbenen Nadeln auskrystallisiert. Aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzp. 220°.

Digitized by Google

4,152 mg Subst.: 9,955 mg CO_2, 2,635 mg H_2O. — 5,347 mg Subst.: 0,513 ccm N (17°, 711 mm).

$C_{21}H_{26}O_2N_3Cl$	Ber.	C 64,98	H 6,74	N 10,82
	Gef.	„ 65,33	„ 7,10	„ 10,57.

Freies Methen. Die Chloroformlösung des Methens wird mit 10-proc. Sodalösung geschüttelt und dann mit Wasser gewaschen. Aus Eisessig umkrystallisiert. Schmelzp. 132°. Dunkelrote Nadeln.

5,165 mg Subst.: 13,520 mg CO_2, 3,365 mg H_2O. — 3,480 mg Subst.: 0,365 ccm N (19,5°, 729 mm).

$C_{21}H_{25}O_2N_3$	Ber.	C 71,59	H 7,11	N 11,96
	Gef.	„ 71,39	„ 7,29	„ 11,74.

Bis-(2,4-Dimethyl-3-[ω-cyan-ω-carbäthoxy]-vinylpyrryl)-5-methan.

2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-vinylpyrrol wird portionsweise zu 0,4 g im Reagenzrohr mit 4 ccm Formalin versetzt und gekocht. Zuerst tritt Lösung ein und nach einer Viertelminute scheidet sich plötzlich das Methan aus. Abfiltriert, mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert, schmilzt es bei 217°. In mehr oder weniger großen Mengen tritt bei dieser Synthese ein in Alkohol schwerer löslicher, in wetzsteinähnlichen Formen krystallisierter, grüner Körper auf, der beim Umkrystallisieren das Hauptprodukt liefert. Der Mischschmelzpunkt zwischen grünem und farblosem Körper gab keine Depression.

2,946 mg Subst.: 7,244 mg CO_2, 1,618 mg H_2O. — 5,174 mg Subst.: 0,589 ccm N (17°, 717 mm).

$C_{25}H_{27}O_4N_4$	Ber.	C 66,96	H 6,25	N 12,50
	Gef.	„ 67,05	„ 6,13	„ 12,54.

Verseifung der Estergruppe. Obiges Methan wird in Alkohol suspendiert und mit wenig NaOH versetzt. Nach leichtem Erwärmen wird die gekühlte Lösung mit verd. Schwefelsäure versetzt, die ausfallende Säure krystallisiert nicht. Schmelzp. 268°.

0,4021 g Subst.: 20,2 ccm $^n/_{10}$-NaOH.

$C_{21}H_{20}O_4N_4$	Ber. 20,53 ccm	Verbraucht 20,20 ccm.

Digitized by Google

Bromwasserstoffsaures Salz des Bis-(2,4-dimethyl-3-[ω-cyan-ω-carbäthoxy]-vinylpyrryl)-5-methens.

Das zugehörige Methan wird in Eisessig gelöst und mit 1 Mol. Brom versetzt. Nach einiger Zeit fällt das rote Methen schön krystallisiert aus. Aus Eisessig umkrystallisiert Schmelzp. 215°. Zuvor wird es schwarz.

2,988 mg Subst.: 0,281 ccm N (21,9°, 718 mm).

$C_{25}H_{26}O_4N_4Br$ Ber. N 10,62 Gef. N 10,20.

Ätioporphyrin aus dem Kondensationsprodukt von Kryptopyrrolaldehyd mit 2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-vinylpyrrol und Bis-(2-brom-3-methyl-4-äthylpyrryl)-5-methen.

0,5 g des α-α'-Dimethyl-dipyrrylmethens werden mit 0,6 g des α-α'-Dibrom-dipyrrylmethens und 5 g Bernsteinsäureanhydrid fein gepulvert und im Ölbad auf 180° erhitzt, wobei die Masse schmilzt. Nach 2 Stunden wird der Versuch unterbrochen, die erkaltete Schmelze gepulvert, das Anhydrid mit Wasser herausgelöst, der Rückstand ausgeäthert und wie üblich gereinigt.

3,791 mg Subst.: 2,795 mg H_2O, 11,140 mg CO_2. — 2,758 mg Subst.: 0,551 ccm N (18°, 719 mm).

$C_{32}H_{40}N_4$	Ber.	C 80,00	H 8,33	N 11,67
	Gef.	„ 80,14	„ 8,25	„ 11,98.

Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen von Ätioporphyrin überein.

2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carboxyl)-vinyl-5-formylpyrrol.

Eine Lösung von 2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-vinyl-5-formylpyrrol wird mit wenig NaOH versetzt und auf dem Drahtnetz gekocht; verdampften Alkohol ersetzt man durch Wasser und wenn der Alkohol vollständig verjagt ist, kühlt man die Lösung und fällt mit verd. Schwefelsäure die Carbonsäure. Sie krystallisiert aus Eisessig in Nadeln, aus Eisessig-Wasser in Rauten. Ausbeute 50 Proc. Schmelzp. 240°.

4,850 mg Subst.: 10,67 mg CO_2, 1,995 mg H_2O. — 2,823 mg Subst.: 0,313 ccm N (20°, 721 mm).

$(C_{11}H_{10}O_3N_2).H_2O$	Ber.	C 60,55	H 4,58	N 12,33
	Gef.	„ 60,00	„ 4,60	„ 12,25.

Digitized by Google

2,4-Dimethyl-3,5-formylpyrrol (IX).

2,4-Dimethyl-3-(ω-cyan-ω-carbäthoxy)-vinyl-5-formylpyrrol wird im Rundkolben mit Kalilauge 1 : 1 versetzt und 4 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Es scheiden sich Krystalle ab, welche man auf einem Glasfilter abfiltriert. Sie werden in wenig Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure gefällt. Der Niederschlag wird filtriert, mit Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum sublimiert. Schmelzpunkt 166°. Mit p-Dimethylamino-benzaldehyd reagiert der Körper nicht.

4,145 mg Subst.: 0,346 ccm N (19°, 726 mm). — 4,156 mg Subst.: 9,685 mg CO_2, 2,265 mg H_2O.

$C_8H_9O_2N$	Ber.	C 63,57	H 5,96	N 9,27
	Gef.	„ 63,56	„ 6,10	„ 9,32.

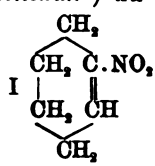
Über einige cyclische α-Nitroketone;

von *H. Wieland, P. Garbsch* und *J. J. Chavan.*

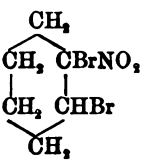
[Aus dem Chemischen Laboratorium der Bayrischen Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 18. März 1928.)

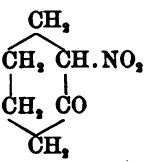
Vom Nitro-cyclohexen (I) aus sollte versucht werden, über das Dibromid (II) zum *α-Nitro-cyclohexanon* (III) zu kommen auf analogem Weg, wie er Thiele und Häckel[1]) vom Phenylnitroäthylen $C_6H_5.CH:CH.NO_2$ aus zum α-Nitro-acetophenon $C_6H_5.CO.CH_2.NO_2$ geführt hat. Aus ihm gedachte man das zu Beginn der Untersuchung noch unbekannte *1,2-Diketocyclohexan*[2]) zu gewinnen.



I



II

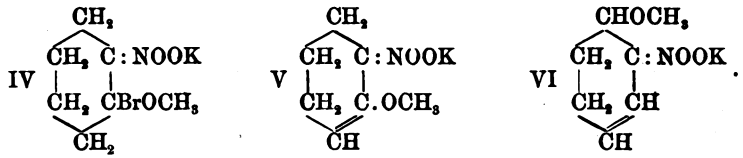


III

[1]) A. **325**, 1 (1902).

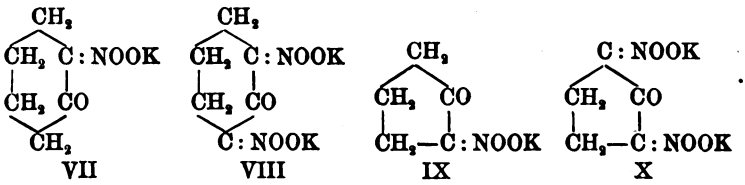
[2]) Mittlerweile von O. Wallach, A. **437**, 172 (1924) dargestellt.

Digitized by Google



Der von A. Schäfer[1]) unternommene Versuch der Umsetzung des Dibromids mit alkoholischem Kali spaltete zwar das Brom als HBr heraus, jedoch nicht unter gleichzeitiger Anlagerung zweier Moleküle Alkohol und Bildung des Nitroketon-acetals; vielmehr entstand das Kaliumsalz einer *aci*-Nitroverbindung, in die eine Methoxylgruppe eingetreten war. Es hat also offenbar das nach Herausnahme von 1 Mol HBr und Addition von $KO.CH_3$ an die gebildete Doppelbindung entstandene Zwischenprodukt IV das zweite Mol HBr nach der falschen Richtung hin abgespalten. Durch diese Ableitung kommt für das *aci*-Nitrosalz die Konstitution gemäß V zustande. Die Formel VI ist ebenfalls möglich, aber weniger wahrscheinlich. Die dem Kaliumsalz zugrunde liegende Säure ist ein stechend riechendes Öl, das intensive Farbreaktion mit Eisenchlorid gibt; seine Überführung in α-Nitro-cyclohexanon gelang nicht. Einige Derivate dieser Substanz werden im Versuchsteil beschrieben.

Recht glatt ließ sich dagegen die *aci*-Nitrogruppe mit Hilfe von Äthylnitrat und Kaliumäthylat in *Cyclohexanon* und auch in *Cyclopentanon* einführen. Von beiden Ketonen aus erhielt man die gelben Kalium-*aci*-nitrosalze VII und IX und zwar gemischt mit den *aci*-Dinitrosalzen VIII und X, die auch dann mitentstehen, wenn nur 1 Mol des Nitrierungsmittels mit 1 Mol Keton zur Reaktion gebracht wird.



Die Neigung des Cyclopentanons, sich mit 2 Mol Äthyl-

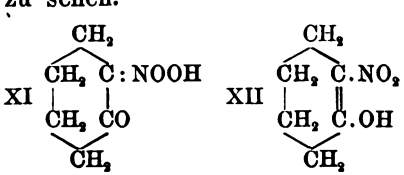
[1]) Dissertation Freiburg 1924.

Digitized by Google

nitrat umzusetzen, ist so groß, daß in diesem Fall nur das Salz der Dinitroverbindung in reinem Zustand gefaßt werden konnte.

Die Kaliumsalze der vier Nitroketone sind intensiv gelb gefärbt, ein saures Kaliumsalz von VIII ist in krystallisiertem Zustand schön rot, in Lösung auch gelb. Die freien Säuren, von denen α-Nitro- und α,α'-Dinitro-cyclohexanon krystallisieren, Dinitro-cyclopentanon ein Öl darstellt, sind farblos; sie geben die gleiche intensiv rote Eisenchloridreaktion wie die Salze. Über ihre Konstitution läßt sich nichts Abschließendes aussagen. Das krystallisierte Dinitrocyclohexanon entsteht nicht direkt beim Ansäuern des Salzes; diesem gehört vielmehr eine ölige Säure an, die sich erst nach und nach in die stabile feste Form umlagert. K. H. Meyer und P. Wertheimer[1]) sind bei der Untersuchung des α-Nitro-acetophenons zu dem Schluß gekommen, daß die freie Verbindung als echtes Nitroketon zu betrachten sei; für die saure, nur im Lösungsgleichgewicht nachzuweisende Form bevorzugen sie vor der *aci*-Nitro-Struktur diejenige des Nitro-enols —COH : $C(NO_2)H$. In der cyclischen Reihe sind alle von uns untersuchten Nitroketone Säuren. Ob im Lösungsgleichgewicht das neutrale Nitroketon vertreten ist, können wir nicht mit aller Sicherheit ausschließen, halten es aber nicht für wahrscheinlich.

Man könnte versucht sein, in der Farbvertiefung von Farblos nach Gelb, die die Salzbildung begleitet, einen Hinweis auf eine Strukturänderung im Sinne XI ⟶ XII zu sehen.



XIII $C_6H_5.C(OH):CH.NO_2$

XIV $C_6H_5.CH:CHNO_2$.

Nitro-cyclohexen ist schwach gelb gefärbt und die Salzbildung des Nitro-enols XII könnte die verstärkte Absorp-

[1]) B. 47, 2379 (1914).

Digitized by Google

tion im Sichtbaren verständlich machen. Auf der anderen Seite sind die Salze von *aci*-Nitroverbindungen an sich nicht anders gefärbt als diese selbst.[1]) Immerhin könnte die benachbarte Ketogruppe im Ring die Verhältnisse in anderer Weise beeinflussen. Wir halten die Sache für unentschieden, möchten auch gegen den Vorschlag von Meyer und Wertheimer geltend machen, daß die Alkalisalze von ω-Nitroacetophenon als Enolderivate (XIII) farbig sein sollten, da Phenyl-nitro-äthylen (XIV) schon gelbe Farbe besitzt.

Die hier beschriebenen cyclischen Nitroketone sind die einfachsten ihrer Art, aber nicht die einzigen. Thiele und Weitz[2]) haben schon vor längerer Zeit durch Kondensation von o-Phtalaldehyd mit Nitromethan *β-Nitro-hydrindon* in „schwefelgelben Nädelchen" erhalten, ebenfalls eine Säure, und Straus und Ekhard[3]) haben zur Zeit, als diese Untersuchung schon im Gange war, auf dieselbe Weise wie wir *α-Tetralon* nitriert. Dabei ließen sich wegen allzu großer Zersetzlichkeit weder Salz noch Säure in reinem Zustand fassen.

Kaliumsalz des *aci*-Nitro-cyclohexanons (G.).

Die Lösung von 4 g Kalium in einem Gemisch von 30 ccm absolutem Alkohol und 70 ccm absolutem Äther wird im Kältegemisch auf -10° bis -15° abgekühlt. Zu ihr gibt man unter kräftigem Umschütteln die ebenfalls vorgekühlte Lösung von 10 g reinem Cyclohexanon und 9,3 g Äthylnitrat in 150 ccm absolutem Äther. Unter Gelbfärbung der Lösung scheidet sich in wenigen Minuten der hellgelbe flockige Niederschlag des Kaliumsalzes aus. Nach 4stündigem Stehen in Eis wird das Salz abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet. Ausbeute 12—15 g. Das rohe Salz enthält 24,8 Proc. K und 7,2 Proc. N, während sich 21,58 und 7,73 Proc. berechnen.

Zur Reinigung suspendiert man das Reaktionsprodukt in der 2—3fachen Menge Aceton und fügt unter Erwärmen

[1]) Die Alkalisalze von Mono- und Dibrom-nitromethan sind dagegen gelb bzw. orangerot.

[2]) A. 377, 15 (1910). [3]) A. 444, 163 (1925).

Digitized by Google

am Rückflußkühler nach und nach Wasser zu, etwa $^1/_5$—$^1/_6$ des verwendeten Acetons. Von den beiden Schichten, die sich bilden, gießt man nach kurzem Kochen die obere, hellgelb gefärbte ab. Sie läßt beim Erkalten das reine Kaliumsalz in feinen, langen, hellgelben Nadeln auskrystallisieren. Die wäßrige, dunkle Schicht, von der abgegossen wurde, wird mit neuem Aceton wiederholt bis zur Erschöpfung ausgekocht. Ausbeute etwa 50 Proc. vom Rohprodukt (Ch.).

0,2462 g Subst.: 17,85 ccm N_2 (20°, 719 mm). — 0,1928 g Subst.: 0,0938 g K_2SO_4.

$C_6H_8O_3NK$ (181)	Ber. N 7,73	K 21,58
	Gef. „ 7,86	„ 21,83.

Auf dem Spatel erhitzt, verpufft das Salz, im Schmelzpunktröhrchen zersetzt es sich bei 215—220°. Es ist schwer löslich in Aceton und den beiden Alkoholen, spielend mit gelber Farbe in Wasser. Mit Eisenchlorid tritt intensive braunrote Färbung auf.

Das *freie Nitro-cyclohexanon* hat der eine von uns (G.) aus dem rohen Salz in mehreren Operationen jedesmal krystallisiert erhalten. Später ist Chavan die Reproduktion der Darstellung bei zahlreichen, aufs sorgfältigste durchgeführten Ansätzen nicht gelungen, selbst nicht mit dem umkrystallisierten Salz als Ausgangsmaterial, bis schließlich mit ihm, ohne erkennbare Veränderung der Bedingungen, der Versuch auch gelang. Die Gründe für das Mißlingen sind uns verborgen geblieben.

Man löst einige Gramm des Kaliumsalzes in Eiswasser (7fache Menge) und läßt unter guter Kühlung langsam 4 n-Schwefelsäure zufließen bis zur deutlichen Reaktion auf Kongo. Dabei muß die Gefäßwand dauernd mit einem scharfen Glasstab gerieben werden. Hat man Glück, so scheidet sich das freie Nitro-cyclohexanon in kaum gefärbten krystallinischen Flocken ab; meist bekommt man ein Öl, das auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen ist. Die abgesaugte und mit kaltem Wasser gewaschene Fällung wird im Exsiccator scharf getrocknet. Dann löst man in wenig Äther (Impfkrystalle zurückbehalten!) und krystallisiert unter Zusatz von niedrig siedendem Petroläther um.

Man erhält so nahezu farblose flache Prismen vom Schmelzpunkt 37°. Hat man einmal das krystallisierte Nitroketon erhalten, so bleibt es auch aus einer Lösung in Äther nach dem Verdunsten des Lösungsmittels meist in festem Zustand zurück. Dagegen gelingt es nicht, das als Öl ausgefallene Nitroketon durch Impfen mit dem krystallisierten zur Krystallisation zu bringen.

I. (Präp. von G.) 0,1180 g Subst.: 0,2186 g CO_2, 0,0700 g H_2O. — 0,0910 g Subst.: 8,2 ccm N (24°, 718 mm). — II. (Präp. von Ch.) 0,3786, 0,3853 g Subst.: 0,691, 0,707 g CO_2, 0,2200, 0,2240 g H_2O.

$C_6H_9O_3N$ (143)

Ber.	C 50,29		H 6,34		N 9,79
Gef.	„ I. 50,54, II. 49,78, 50,04		„ I. 6,63, II. 6,53, 6,51		„ 9,74.

Das Nitroketon ist in allen organischen Lösungsmitteln, außer Petroläther, spielend löslich, kaum in Wasser. Die wäßrige Lösung reagiert gegen Lackmus sauer. Mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung intensive braunrote Farbreaktion, die auf Zusatz von Brom verschwindet. In Natronlauge und in Soda leicht mit gelber Farbe löslich. Die Verbindung erinnert sehr an *aci*-Phenylnitromethan.

Bromnitro-cyclohexanon. Die Lösung einer gewogenen Menge krystallinischen Nitroketons in Methylalkohol wurde unter Eiskühlung mit Brom in Methylalkohol zur Reaktion gebracht. Das Halogen wurde sofort verbraucht, nach Zugabe von 1 Mol trat Stillstand ein. Man destillierte nun im Vakuum den Methylalkohol ab, nahm den öligen Rückstand in Äther auf, den man mit wenig Bicarbonat ausschüttelte. Die getrocknete Ätherlösung wurde im Vakuum eingedampft. Das ölige Reaktionsprodukt wollte nicht krystallisieren, war aber auf Grund der Analyse zweifellos das (noch etwas Lösungsmittel enthaltende) α-bromierte α-Nitroketon.

Gef. N 5,56 Ber. N 6,31.

Die Reaktion führt zu demselben Produkt, wenn man die wäßrige Lösung des krystallisierten Nitro-cyclohexanons mit Bromwasser umsetzt.

0,5 g Subst. brauchten 14,9 statt 14,7 ccm gesättigten Bromwassers.

Semicarbazon des Nitro-cyclohexanons. Aus der wäßrigen Lösung des Kaliumsalzes und Semicarbazid-chlorhydrat in der Kälte. Der anfangs gelbe Niederschlag wird nach mehrfacher Krystallisation aus Alkohol, in dem das Semicarbazon

Digitized by Google

in der Kälte (wie auch in Äther) schwer löslich ist, zu vollkommen farblosen, feinen Krystallen. Schmelzp. 184° unter Zersetzung. In wäßriger Lauge langsam mit gelber Farbe löslich, rascher bei Gegenwart von Alkohol. Gibt keine Farbreaktion mit $FeCl_3$.

4,922 mg Subst.: 7,63 mg CO_2, 2,69 mg H_2O. — 0,1254 mg Subst.: 32,0 ccm N_2 (20°, 714 mm) (Ch.).

$C_7H_{12}O_3N_4$ (200)	Ber.	C 41,97	H 6,04	N 28,0
	Gef.	„ 42,32	„ 6,11	„ 27,93.

Kuppelung mit Phenyldiazoniumchlorid (G.). Eine salzsaure Diazoniumlösung wird mit Natriumacetat abgestumpft und in berechneter Menge zu der wäßrigen Lösung des Nitroketonsalzes nach und nach unter Kühlung hinzugefügt. Der ausfallende Niederschlag wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Hell gelbbraune unregelmäßige Prismen vom Zersetzungsp. 118°. Nach der N_2-Bestimmung (ber. 15,85, gef. 15,69) liegt die Verbindung $C_{13}H_{15}O_4N_3$ vor, das Produkt einer hydrolytischen Ringöffnung zu $HO_2C.(CH_2)_4.C(NO_2):N.NH.C_6H_5$. Gleichartiges haben Straus und Ekhard[1]) beim *aci*-Nitro-α-tetralonkalium beobachtet, das mit salpetriger Säure zur offenen Nitrolsäure aufgespalten wurde.

Osazon des Cyclohexandion-1,2 (G.).

Ein Phenylhydrazon oder Oxim war von dem *aci*-Nitroketon nicht zu erhalten. Dagegen setzt sich die ölige Form der Verbindung, wie sie häufig ausfällt, mit Phenylhydrazin unter Abspaltung der Nitrogruppe — wohl als N_2O — um zu obigem Osazon. 2 g des Öls, in 3 ccm Alkohol oder Eisessig gelöst, werden unter Eiskühlung mit 4 g frisch destilliertem Phenylhydrazin in ebensoviel Lösungsmittel zusammengebracht. Aus der rotbraunen Lösung ist nach 12 Stunden das Osazon auskrystallisiert. Aus siedendem Alkohol schöne prismatische Nadeln von gelber Farbe. Schmelzp. 150° (Wallach[2]) gibt ihn zu 152—153° an).

$C_{18}H_{20}N_4$ (292)

Ber.	C 73,95	H 6,90	N 19,25
Gef.	„ 74,19, 74,07	„ 6,98, 7,02	„ 19,16, 19,17, 19,30.

α,α'-Dinitro-cyclohexanon (Ch).

Das sec. Kaliumsalz des Dinitro-ketons ist dem Salz des Mono-nitroketons in geringer Menge beigemischt, auch

[1]) A. 444, 164 (1925). [2]) A. 437, 174 (1924).

Digitized by Google

wenn man das Verhältnis Äthylnitrat zu Cyclohexanon < 1 werden läßt. Es ist selbst schwer in reinem Zustand zu erhalten, dagegen läßt sich das schön rot gefärbte primäre Kaliumsalz infolge seiner geringen Löslichkeit in Wasser leicht isolieren. Man erhält es als Nebenprodukt, wenn man aus dem rohen Nitro-cyclohexanon-kalium das freie Nitroketon herstellt. Beim vorsichtigen Ansäuern krystallisiert das rote saure Salz zuerst aus.

Als Hauptprodukt entsteht das Dinitro-cyclohexanon-dikalium, wenn man die Reaktion zwischen Cyclohexanon und Äthylnitrat mit der doppelten Menge Kalium und Äthylnitrat, als oben angegeben, vor sich gehen läßt. 10 g Cyclohexanon liefern 26 g Kaliumsalz, also nahezu die theoretische Menge.

Analyse des rohen Salzes. 0,2374 g Subst.: 0,1488 g K_2SO_4.
$C_6H_6O_5N_2K_2$ (264) Ber. K 29,59 Gef. K 28,14.

Prim. Kaliumsalz. Die konz. wäßrige Lösung des sec. Salzes wird mit der berechneten Menge 4 n-Schwefelsäure (1 Äquivalent) unter Eiskühlung versetzt. Das rote Salz, das auskrystallisiert, wird nach einigem Stehen abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Es ist nach dem Trocknen bei 110° analysenrein. Verpufft im Röhrchen bei 221°.

Die Verbrennung mußte mit großer Vorsicht ausgeführt werden.

0,1950 g Subst.: 21,7 ccm N_2 (17°, 712 mm). — 0,1495 g Subst.: 0,0571 g K_2SO_4.

$C_6H_7O_5N_2K$ (226) Ber. N 12,38 K 17,28
Gef. „ 12,27 „ 17,18.

Das Salz ist unlöslich in den Alkoholen und in Aceton, schwer löslich in kaltem Wasser. Aus heißem Wasser läßt es sich umkrystallisieren. Während das feste Salz rot gefärbt ist, ist die wäßrige Lösung nur gelb. Sie reagiert gegen Lackmus sauer und gibt intensiv braunrote Eisenchloridfärbung.

Das freie Dinitro-keton. Das rote saure Kaliumsalz wird in der eben nötigen Menge heißen Wassers gelöst; zu der rasch abgekühlten Lösung fügt man im Überschuß 4 n-Schwefelsäure und Äther. Aus dem Äther gewinnt man in

Digitized by Google

der üblichen Weise ein fast farbloses dickflüssiges Öl, das beim Stehen nach und nach krystallinisch erstarrt. (Impfen mit krystallisiertem Dinitroketon beschleunigt die Krystallisation in keiner Weise.) Nach 24 Stunden digeriert man mit absolutem Alkohol und saugt den farblosen, krystallisierten Dinitrokörper ab. Zur Reinigung wird aus heißem Alkohol umkrystallisiert. Lange farblose Nadeln vom Schmelzp. 110,5°. Sehr schwer löslich in Äther und in den beiden Alkoholen, kaum in Wasser. Die Lösungen der farblosen Substanz sind gelb.

0,1140 g Subst.: 0,1600 g CO_2, 0,0445 g H_2O. — 0,1590 g Subst.: 21,6 ccm N_2 (20°, 713 mm).

$C_6H_8O_5N_2$ (188)	Ber.	C 38,29	H 4,29	N 14,88
	Gef.	„ 38,14	„ 4,35	„ 14,85.

Die alkoholische Lösung der Substanz färbt die Haut intensiv gelb. Mit Alkalien entstehen sofort die gelben Alkalisalze. Mit der berechneten Menge KOH wird das rote primäre Kaliumsalz zurückgebildet; das saure Natriumsalz, das auch in Wasser schwer löslich ist, ist merkwürdigerweise in fester Form nur dunkelgelb gefärbt. Mit Ketonreagentien hat sich das Dinitroketon nicht zur Umsetzung bringen lassen.

Die Nitrierung von Cyclopentanon (Ch.).

Hier ist die Neigung des Ketons, mit beiden dem Carbonyl benachbarten Methylengruppen gegenüber Äthylnitrat zu reagieren, so groß, daß wir das Mono-nitroketon in Gestalt seines Salzes nicht erhalten konnten. Das Kaliumsalz entsteht wohl neben dem des Dinitroketons, war aber wegen seiner geringen Neigung zu krystallisieren, nicht in reinem Zustand darstellbar.

Zur Bereitung von *α,α'-Dinitro-cyclopentanon-dikalium* bringt man in derselben Weise, wie dies für Cyclohexanon beschrieben ist, 10 g Cyclopentanon und 25 g Äthylnitrat mit der ätherisch-alkoholischen Lösung von Kaliumäthylat (aus 8,2 g Kalium) in Reaktion. Das grüngelbe Salz entsteht in nahezu theoretischer Ausbeute. Um das Salz in den krystallisierten Zustand zu bringen, versetzt man seine ge-

Digitized by Google

sättigte wäßrige Lösung (etwa 1 : 1) nach und nach unter Reiben mit der 5fachen Menge Methylalkohol. Die Krystallisation setzt rasch ein. Zur Analyse wurde nochmals aus Methanol umkrystallisiert, derart, daß man zur Suspension des Salzes in dem siedenden Lösungsmittel allmählich bis zur Lösung Wasser hinzufügte und dann auskrystallisieren ließ. Schöne glänzende, tiefgelbe Nadeln, die bisweilen einen Stich ins Grüne zeigen. Schmelzp. 241 bis 245° unter Verpuffung.

0,1193 g Subst.: 12,1 ccm N_2 (20°, 710 mm). — 0,1386 g Subst.: 0,0960 g K_2SO_4.

$C_5H_4O_5N_2K_2$ (250) Ber. N 11,2 K 31,2
Gef. „ 11,04 „ 31,09.

Die tiefgelbe wäßrige Lösung des Salzes gibt intensiv braunrote Eisen^{III}-Reaktion. In der Nuance sind die Farbreaktionen aller hier beschriebenen Nitroketone kaum verschieden.

Das *primäre Kaliumsalz* fällt in orangegelben feinen Krystallen, wenn man zu der wäßrigen Lösung des neutralen Salzes die für 1 Äquivalent berechnete Menge 4 n-Schwefelsäure zusetzt. Dieses Salz explodiert im Röhrchen bei 154—158°. Seine wäßrige Lösung reagiert stark sauer. Es ist in den Alkoholen und Aceton unlöslich, in Wasser schwer löslich.

0,1280 g Subst.: 15,6 ccm N_2 (19°, 703 mm). — 0,1294 g Subst.: 0,0536 g K_2SO_4.

$C_5H_5O_5N_2K$ (213) Ber. N 13,15 K 18,43
Gef. „ 13,18 „ 18,59.

Das *freie Dinitro-cyclopentanon.* Säuert man die wäßrige Lösung des sec. Kaliumsalzes mit einem Überschuß von Schwefelsäure an, so fällt, bei nicht zu hoher Konzentration, das Dinitro-keton nicht aus. Es wird der Lösung durch Äther entzogen und bleibt, wenn man die getrocknete Lösung im Vakuum verdampft, in farblosen Krystallen zurück, die sich aber alsbald unter Aufspritzen in ein farbloses Öl umlagern.

Vom Dinitro-cyclopentanon ließen sich ebensowenig wie vom ringhomologen Dinitro-keton Carbonylderivate ableiten

Digitized by Google

Über einige Derivate des Nitro-cyclohexens (A. Schäfer).

Nitro-cyclohexen-dibromid.

Zu 10 g Nitro-cyclohexen[1]), die in 10 ccm reinem Chloroform gelöst sind, gibt man unter Eiskühlung die Lösung von 12,5 g Brom in 16 ccm Chloroform. Das Brom wird anfangs ziemlich rasch aufgenommen, zum Schluß langsamer. Nach 3stündigem Stehen wird die Lösung im Vakuum bei 30° zur Trockne verdampft. Das Dibromid bleibt als weiche krystallinische Masse zurück und wird aus Methylalkohol, in dem es in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert. Schmelzp. 100—101°.

0,1991 g Subst.: 0,2611 g AgBr.

$C_6H_8O_2NBr_2$ (286) Ber. Br 55,74 Gef. Br 55,80.

Einwirkung von methylalkoholischem Kali auf das Dibromid.

14,3 g des Dibromids werden in 60 ccm 4 n-methylalk. Kali (5 Mol) eingetragen. Nach kurzer Zeit tritt Erwärmung ein und unter Abscheidung von KBr gerät der Methylalkohol ins Sieden. Wenn die Hauptreaktion vorüber ist, erwärmt man noch 5 Minuten am Rückflußkühler zu mäßigem Sieden und saugt nach dem Erkalten vom anorganischen Salz ab, das mit absolutem Methylalkohol gewaschen wird. Es entspricht etwa der für 2 KBr verlangten Menge, enthält aber auch Kaliumcarbonat.

Das Filtrat wird im Vakuum auf $^1/_3$—$^1/_4$ des Volumens eingedampft, bis das *aci*-Nitro-kaliumsalz auszukrystallisieren beginnt. Man läßt 24 Stunden im Eisschrank stehen, saugt dann ab und wäscht mit wenig eiskaltem absolutem Methanol. Ausbeute etwa 6 g.

Das Salz hat sich nicht weiter durch Krystallisation reinigen lassen, es enthält noch rund 10 Proc. KBr und 5 Proc. K_2CO_3. Unter Berücksichtigung dieser quantitativ ermittelten Beimengung enthielt ein Präparat 83,19 Proc. des Salzes $C_7H_{10}O_3NK$ und darauf wurde gefunden

[1]) A. 424, 87 (1921). Zur Darstellung vgl. die (nicht gedruckten) Dissertationen von A. Schäfer, Freiburg 1924 und P. Garbsch, München 1927. Erste Beschreibung A. 424, 87 (1921).

Digitized by Google

für K 19,92, für OCH_3 15,42 Proc., während sich K zu 20 Proc., OCH_3 zu 15,88 Proc. berechnen (Garbsch).

Das Kaliumsalz ist schwach gelb gefärbt, in reinem Zustand aber wohl farblos. Seine wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine intensive dunkelolivbraune Färbung. Säuert man die verdünnte Lösung an, so bleibt sie anfangs klar, trübt sich aber nach einiger Zeit. Übergang von C:NOOH in $CH.NO_2$? Ketonreagentien gaben keine einheitlichen Produkte, da die freie Säure äußerst leicht verharzt. Sie konnte auch nicht rein erhalten werden. Äthert man die angesäuerte Lösung (nach 2 Stunden) aus, so gewinnt man ein mit Wasserdampf flüchtiges, ungemein stechend riechendes Öl, das im Hochvakuum nur unter teilweiser Zersetzung destilliert werden konnte. Das Destillat gab zwar bei der Analyse annähernd soviel N_2, als zu erwarten ist (9,15, statt 9,78), zeigte noch die Farbreaktion mit Eisenchlorid, bot aber keine Garantie für Einheitlichkeit.

Reaktion mit salpetriger Säure. Die Lösung von 1 g Kaliumsalz und 0,8 g Natriumnitrit in wenig Wasser wird unter Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Reaktion gegen Kongo angesäuert. Beim Reiben mit einem Glasstab krystallisiert eine Isonitrosoverbindung aus, die aus Alkohol zu schwach gelblichen prismatischen Nädelchen vom Zersetzungsp. 122—125° umkrystallisiert wird. In Lauge mit oranger Farbe löslich.

0,1137 g Subst.: 0,1901 g CO_2, 0,0580 g H_2O. — 0,1250 g Subst.: 16,4 ccm N_2 (24°, 760 mm). — 0,1636 g Subst.: 0,2074 g AgJ (Garbsch).

$C_7H_{10}O_4N_2$ (186)				
Ber.	C 45,16	H 5,41	N 15,06	OCH_3 16,66
Gef.	„ 45,60	„ 5,70	„ 15,08	„ 16,75.

Da weder aus Formel V noch VI die glatte Bildung einer Isonitrosoverbindung zu erwarten ist, halten wir die angenommene Struktur für das Kaliumsalz auch nicht für erwiesen und geben sie nur mit Vorbehalt.

Es sei noch erwähnt, daß durch Wechselwirkung des Kaliumsalzes mit salzsaurem Hydroxylamin in wäßriger Lösung ein Stoff vom Schmelzp. 122° (unter Zersetzung) gewonnen wurde, der als Addi-

Digitized by Google

tionsprodukt von NH_2OH an eine Doppelbindung aufgefaßt wird, da er ammoniakalische Silberlösung reduziert und den Charakter einer Base hat (Löslichkeit in $^n/_{10}$-H_2SO_4). Mit Eisenchlorid gibt er auch grüne Färbung (N 15,93 und 15,46 anstatt 15,92).

Cyclohexen-pseudonitrosit mit Ammoniak und Hydrazin (A. Schäfer).

Di-[α-nitrocyclo-hexyl]-amin.

$$\begin{array}{l} CH_2—CH_2—CHNO_2O_2N.HC—CH_2——CH_2 \\ \quad|\quad\quad|\quad\quad\quad|\quad\quad\quad| \\ CH_2—CH_2—CH——NH——CH—CH_2—CH_2 \end{array}.$$

5 g des Pseudonitrosits werden in 30 ccm absolutem Alkohol suspendiert und am Rückflußkühler mit Ammoniak umgesetzt, das man trocken in das siedende Lösungsmittel einleitet. Nach etwa einer Stunde ist alles gelöst. Man kühlt nun ab und versetzt die bei Bedarf filtrierte Lösung mit dem gleichen Volumen Wasser; nach einigem Stehen hat sich die zuerst entstehende Trübung zu Krystallen umgeformt, die aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmelzpunkt 96—97°. Ausbeute nur etwa 10 Proc., ein großer Teil des Pseudonitrosits geht in Nitro-cyclohexen über. In einem Versuch wurden durch Wasserdampfdestillation 1,7 g davon erhalten.

0,1150 g Subst.: 0,2248 g CO_2, 0,0782 g H_2O. — 0,1144 g Subst. 15,4 ccm N_2 (15°, 740 mm).

$C_{12}H_{21}O_4N_3$ (271)	Ber.	C 53,10	H 7,8	N 15,56
	Gef.	„ 53,34	„ 7,61	„ 15,53.

Das sekundäre Amin ist in wäßrigen Mineralsäuren löslich. Das Chlorhydrat, aus Alkohol und Äther gereinigt, zeigte den Schmelzp. 163°.

Wenn die Base anfangs ölig fällt, nimmt man die Fällung in Äther auf und extrahiert die Ätherlösung mit $^n/_{10}$-HCl. Aus der salzsauren Lösung scheidet sich das Amin bei vorsichtigem Zusatz von $^n/_5$-NaOH schön krystallin ab.

Nitrosamin. Aus der salzsauren Lösung der Base mit Nitrit. Aus Alkohol umkrystallisiert schräg abgeschnittene Prismen vom Schmelzp. 145—150° (unter Zersetzung).

4,492 mg Subst.: 0,729 ccm N_2 (20°, 742 mm).

$C_{12}H_{20}O_5N_4$ (300)	Ber.	N 18,0	Gef. N 18,46.

Digitized by Google

α-Hydrazo-nitrocyclohexan $(C_6H_{10}NO_2)_2N_2H_2$.

Die Suspension des Cyclohexen-pseudonitrosits in Alkohol wird mit der halben Gewichtsmenge Hydrazinhydrat auf dem Wasserbad erwärmt. Nachdem Lösung eingetreten ist, läßt man erkalten und bringt die Hydrazoverbindung durch vorsichtigen Zusatz von Wasser zur krystallinen Abscheidung. Nach Umkrystallisation aus Alkohol schöne sternförmig angeordnete Nädelchen vom Schmelzp. 138—140°.

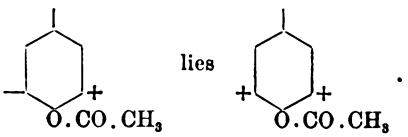
4,508 mg Subst.: 0,801 ccm N_2 (16°, 735 mm).

$C_{12}H_{22}O_4N_4$ (286) Ber. N 19,6 Gef. N 19,85.

Die Ausbeute beträgt 25 Proc. d. Th. Die symmetrische Formel der Substanz ist keineswegs bewiesen, es könnte auch asymmetrisches Di-nitrocyclohexyl-hydrazin vorliegen. Eine Oxydation zum Azokörper mit Silberoxyd in Äther ließ sich nicht erreichen.

Berichtigungen.

Bd. 460, S. 246, Zeile 2 von unten: statt „38“ lies „28“.
„ 460, „ 254, „ 12 „ oben: „



(Geschlossen den 2. Mai 1928.)

Digitized by Google